

NOV 25 1931

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

58. Band, 6. Heft

(Mit 13 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Ausgegeben im Oktober 1931)



Leipzig 1931

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Monatsh. Chem.

INHALT

	Seite
Schally E., Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten. (IV. Mitteilung.) D-Schlieren und verwandte Erscheinungen. (Mit 9 Textfiguren und 2 Tafeln.) . . .	399
Dadien A., Jele F. und Kohlrausch K. W. F., Studien zum Ramaneffekt. XIV. Das Raman- spektrum organischer Substanzen (Nitrokörper, Nitrate, Nitrite). (Mit 4 Textfiguren.).	428

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten

(IV. Mitteilung)¹

D-Schlieren und verwandte Erscheinungen

Von

EDGAR SCHALLY

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 9 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1931)

Einleitung. In einer früheren Mitteilung über diesen Gegenstand² berichteten wir gelegentlich über Schlieren, die man beim Zusammenfließen *gleichstark lichtbrechender* Lösungen beobachten kann. Die Versuche erstreckten sich auf wässrige Lösungen von anorganischen Salzen und von Harnstoff sowie auf einige rein organische Stoffpaare, wie Benzol-, Toluol-, Chloroformlösungen usw.

Das vorhandene Material war jedoch nicht ausreichend, um über die Natur der erwähnten Schlieren, die wir *D-Schlieren* nannten³, ein abschließendes Urteil zu gewinnen. Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, durch Beibringung entsprechenden Versuchsmaterials die damals ausgesprochenen Vermutungen zu prüfen. Bevor ich auf den eigentlichen Teil der Arbeit eingehe, möchte ich einiges über Zusammenhänge zwischen *Schlierenstruktur* und *Schlierenschattierung* vorausschicken, wobei der Vollständigkeit halber einige Wiederholungen erlaubt sein mögen.

¹ Die III. Mitteilung wird in der Z. f. anal. Chem. veröffentlicht werden und betrifft die visuelle Methode der Schlierenbeobachtung.

² F. EMICH, Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten, II. Mitteilung, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 351, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl.

³ Vgl. die Überschrift des dritten Kapitels der II. Mitteilung l. c. und die Zusammenfassung daselbst S. 359.

I. KAPITEL.

Bezeichnung und Einteilung der Schlieren nach ihrer Schattierung und Ursache.

1. **Einfache Schlieren.** Wenn zwischen der Fließ- und Standprobe ein *Unterschied im Brechungsindex besteht*, wenn außerdem die beiden Proben nicht merkbar aufeinander wirken, dann erhält man beim Zusammenfließen *einfache Schlieren*, u. zw. *positive*, wenn die stärker brechende Probe zufließt, im umgekehrten Falle *negative Schlieren* (vgl. Fig. 9 a und 9 b auf Tafel 1). Eine positive Schliere ist in unserem Schlierenmikroskop und bei der angegebenen Arbeitstechnik daran erkenntlich, daß die Schattierung stets *dunkel—hell* (D—H) ist, wenn man sie vom *unscharfen Schatten ausgehend* betrachtet, *gleichgültig, ob sich dieser im rechten oder im linken Teil des Gesichtsfeldes befindet*⁴. Eine negative Schliere (die Fließprobe ist schwächer brechend als die Standprobe) zeigt in diesem Sinne stets die Schattierung *hell—dunkel* (H—D). Werden bei einem Versuch, der eine positive, also (D—H) und z. B. fallende Schliere liefert (vgl. Fig. 9 a auf Tafel 1), die Fließ- und Standprobe in der Weise vertauscht, daß man erstere in eine Küvette bringt, letztere in die Kapillare saugt und die beiden hierauf zusammenfließen läßt, dann beobachtet man *die Umkehr in der Schattierung*, indem eine negative Schliere (H—D) erhalten wird; ferner wird auch die Fließrichtung die entgegengesetzte, denn die Schliere steigt entlang der Kapillare empor (vgl. Fig. 9 b auf Tafel 1).

Im folgenden werden uns in erster Linie jene Momente zu beschäftigen haben, die für das Zustandekommen der Schliere, also für deren *Schattierung*⁵, maßgebend sind. Alle jene Faktoren dagegen, die, wie z. B. die Zähigkeit der Lösungen, die Dichtedifferenz zwischen Fließ- und Standprobe und vieles andere, in ihrem Zusammenwirken bedingen, ob die dunklen und hellen Streifen der Schliere schmal oder breit, ob sie scharf begrenzt oder verschwommen sind, ob die Schliere steigend oder fallend ist, kurz gesagt, die für die *Gestalt der Schliere* verantwortlich

⁴ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 281, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 757.

⁵ Unter Schlierenschattierung oder Schattenverteilung der Schliere verstehen wir die bei den Versuchen beobachtete Gesetzmäßigkeit in der Aufeinanderfolge von dunklen und hellen Streifen, aus der wir die Schlüsse ziehen, die uns auf die Ursache der Schliere führen.

gemacht werden müssen, können wir aus unseren Betrachtungen zunächst ausschließen, da die bisherigen Versuche lehrten, daß dadurch zwar die Schlierenstärke, aber *nicht* die Schattierung der Schliere verändert werden kann.

Außer den schon früher erwähnten Bezeichnungen für *einfache Schlieren* mit „+“ oder „—“ bzw. mit „D—H“ oder „H—D“ kann man auch noch in Anlehnung an die in der II. Mitteilung (Monatsh. S. 356) gebrachten *Schlierenschemen* den Horizontalschnitt durch die Schliere (Fließ- und Standprobe) für die Darstellung verwenden.

Der Horizontalschnitt durch die Schliere führt uns zu einer weiteren, recht einfachen Art, Schlieren darzustellen. Sie besteht in der *Aufnahme eines Diagramms*, das ich *Schlierenprofil* nennen möchte. (Vgl. nebenstehende Fig. 1 und 2.)



Fig. 1. Horizontalchnitt und Profil einer einfachen positiven Schliere (D—H). (Schliere von Fig. 9a auf Tafel I.)

Beim Horizontalschnitt begrenzt der äußere Kreis die Standprobe, der innere, schraffierte, die Schliere; die Darstellungen sind rein schematisch.

Das Schlierenprofil trägt zwar mehr der Ursache der Schliere Rechnung als ihrem Aussehen, doch läßt sich aus dem Profil ohneweiters die Schattierung herauslesen, und umgekehrt gibt das Profil die Möglichkeit, aus der beobachteten Schlierenschattierung auf den strukturellen Aufbau der Schliere schließen zu können. Ferner lassen sich aus den Profilen verschiedener Schlieren zwischen diesen etwa bestehende Zusammenhänge erkennen.



Fig. 2. Horizontalchnitt und Profil einer einfachen negativen Schliere (H—D). (Stellt den Gegenversuch zur Schliere der Fig. 1 dar und entspricht der Schliere von Fig. 9b auf Tafel I.)

Will man auf Grund einer Schlierenbeobachtung über das gegenseitige Verhalten zweier Lösungen sicheren Aufschluß erhalten, dann sind in der Regel *zwei* Beobachtungen vorzunehmen; man begnügt sich nicht mit der ersten Schlierenbeobachtung, sondern stellt mit denselben Lösungen sogleich den *Gegenversuch* in der Weise an, daß Fließ- und Standprobe vertauscht werden. In Fig. 9a und 9b sind zwei solche Schlieren („Versuch und Gegenversuch“) zu sehen. Während nun weder aus unseren früher benützten Bezeichnungen ($\downarrow +$, $\uparrow -$)⁶, noch aus dem Hori-

⁶ Siehe I. Mitteilung l. c., S. 273.

zontalschnitt oder gar der Schliere selbst zu entnehmen ist, ob es sich gegebenenfalls tatsächlich um den Gegenversuch handelt, kann ein solcher Zusammenhang zwischen zwei Schlieren, als Versuchs- und Gegenversuchsschliere, in den Profilen durch die Ordinatenlängen ohne weiteres ersichtlich gemacht werden. (Vgl. Fig. 1 und 2.)

Das Profil kommt folgendermaßen zustande:

Als Ordinaten trägt man die Brechungsindizes auf, die man mit einem Refraktometer messen würde, wenn man vom linken Rand der Standprobe (in einer Horizontalen) Punkt für Punkt bis zur Schliere, durch diese hindurch und weiter durch die Standprobe bis an deren rechten Rand das Gebiet abtasten würde. Auf der Abszisse kommt die räumliche Ausdehnung zur Geltung, wie die strichlierten Linien vom Horizontalschnitt herab erkennen lassen.

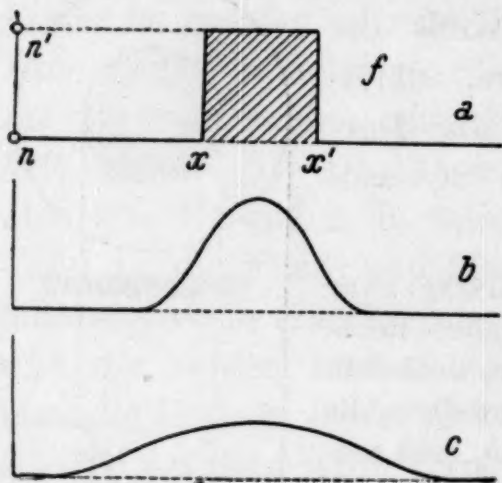


Fig. 3.

Anmerkung. Einem Schlierenprofil möge zunächst nur formaler Wert beigemessen werden. Zur exakten Definition müßte noch eine Reihe von Angaben gemacht werden, wie z. B. die der Entfernung jenes Horizontalschnittes von der Ausströmsspitze der Kapillare, für welchen das Profil gilt; vor allem müßte auch die Zeit nach Beginn des Ausströmens der Fließprobe und anderes angegeben werden.

Das Profil einer positiven Schliere, dicht an der Ausstromöffnung der Kapillare, wo noch unveränderte Fließprobe

auf unveränderte Standprobe trifft, zeigt beistehende Fig. 3 a. n' ist der Brechungsindex der Fließprobe, n jener der Standprobe, $(n'-n)$ ist daher der die Schliere verursachende Brechungsunterschied zwischen Fließ- und Standprobe, also ein Maß für die Schlierenstärke, die im Profil zum Ausdruck kommt.

Durch die Strecke $(x'-x)$ kann entweder der Durchmesser der Ausströmöffnung der für die Fließprobe verwendeten Kapillare, oder aber die Menge der Fließprobe zum Ausdruck gebracht werden, die in der Zeiteinheit zur Standprobe strömt⁷. In diesem Falle könnte man das Produkt $(n'-n) \cdot (x'-x)$, also die in der Figur schraffierte Fläche f als Maß für die Änderung des Brechungsvermögens der Standprobe, deren Menge auch in entsprechender Weise darstellbar ist, durch die zuströ-

⁷ Wird durch die Strecke $(x'-x)$ die Menge der Fließprobe zum Ausdruck gebracht, dann hat natürlich diese Strecke mit dem Durchmesser der Ausströmöffnung unmittelbar nichts mehr zu tun. Man kann sich aber selbstverständlich unter der Voraussetzung, daß wir es mit einer kreisförmigen Ausströmöffnung zu tun haben, in diesem Falle aus dem numerischen Wert von $(x'-x)$ jenen des Durchmessers der Ausströmöffnung errechnen: es ist der Durchmesser $d = 2\sqrt{\frac{(x'-x)}{\pi}}$.

mende Fließprobe verwenden. In dem Maße, in dem sich das in der Fläche f als $(x'-x)$ enthaltene Quantum Fließprobe, das wir nun verfolgen wollen, von der Ausströmöffnung der Kapillare entfernt, findet der Ausgleich des Brechungsvermögens zwischen Fließ- und Standprobe infolge Vermischens statt. Es wird also bei einer positiven Schliere der Wert $(n'-n)$ zunächst in den an die Standprobe grenzenden Partien abnehmen und allmählich wird diese Abnahme auch in das Innere der Schliere fortschreiten. Da im Schlierenprofil die Größe der Fläche f konstant bleibt, muß $(x'-x)$ zunehmen. Diese Änderung von $(n'-n)$ und $(x'-x)$, die von der gegenseitigen Reibung der beiden Flüssigkeiten, von ihrer Mischbarkeit und anderem abhängig ist, dürfte kaum zu einem linearen Übergang des Brechungsindex von der Standprobe bis zum Schliereninnern führen, sondern Profile ergeben, wie sie durch die in Fig. 1 und 2 sowie in Fig. 3 b und c dargestellten Kurven charakterisiert sind.

An der Schliere Fig. 9 a auf Tafel 1 kann man die Abnahme von $(n'-n)$ an der Verminderung des Kontrastes *hell-dunkel* und die Zunahme von $(x'-x)$ an der allmählichen Verbreitung der Schliere von der Ausströmöffnung bis an den Bildrand deutlich erkennen.

2. Wir wenden uns nun zur Besprechung von Schlieren, die **beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens entstehen.**

Nach unseren bisherigen Erfahrungen können wir ganz allgemein behaupten, daß, *wenn gleichbrechende Fließ- und Standproben Schlieren geben, diese stets Doppelschattierung besitzen.*

Die Doppelschattierung kommt auf folgende Art zustande:

Beim Vermischen der beiden gleichbrechenden Proben entstehen anders brechende Mischungen, die sich in *ringmantel-* bzw. *zylindermantelförmigen* Zonen zwischen der Fließ- und Standprobe ausbreiten, wobei das Vorhandensein von noch nicht veränderter Fließprobe, die von diesen Mischungszonen umhüllt wird, für das Zustandekommen der Doppelschattierung wesentlich ist.

Bei den einfachen Schlieren besitzt der annähernd zylindrische, sich in die Standprobe ergießende Strahl der Fließprobe das von der Umgebung abweichende Brechungsvermögen; einer einfachen Schliere liegt daher eine optisch inhomogene Stelle von der Form eines kleinen *Vollzylinders* zugrunde. Bei den doppeltschattierten Schlieren besitzt hingegen nicht die Fließprobe, sondern wie gesagt, die sie umgebende *Mischungszone* ein anderes Brechungsvermögen wie die Umgebung; einer doppeltschattierten Schliere liegt also eine optisch inhomogene Stelle von der Form eines *Hohlzylinders* bzw. Röhrchens zugrunde. Den hiebei sich abspielenden Vorgang kann man sich etwa folgendermaßen vorstellen.

Zwischen dem nach innen fortschreitenden Mischungsvorgang von Fließ- und Standprobe und dem steten Nachströmen unveränderter Fließprobe — von innen nach außen — kommt es zu einem *stationären Zustand*, so daß mit der Ausbildung des oben erwähnten, anders als die Umgebung

brechenden Zylindermantels eine bestimmt geformte Schliere erhalten wird, die wie festgebannt erscheint, wenngleich das gesamte flüssige System sich in beträchtlich strömender Bewegung befindet.

Die Schlieren mit Doppelschattierung zerfallen in zwei grundsätzlich voneinander zu unterscheidende Gruppen:

A. In doppeltschattierte Schlieren, deren *Schattierung* beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe *keine* Umkehr zeigt. (Vgl. Fig. 10 a und b sowie Fig. 11 a und b auf Tafel 1 und 2.) Die Ursachen dieser Art von Schlieren können so mannigfacher Natur sein, daß kein Bedürfnis besteht, sie durch einen gemeinsamen Namen zu kennzeichnen.

B. In doppeltschattierte Schlieren, deren *Schattierung* nach dem Vertauschen von Fließ- und Standprobe in umgekehrter Folge auftritt. Nur die Schlieren dieser Gruppe werden in Hinkunft als „D-Schlieren“ bezeichnet. (Vgl. Fig. 12 a und 12 b auf Tafel 2.)

Anmerkung: Die Überschrift des 3. Kapitels der zitierten zweiten Mitteilung S. 351 lautet: „Über Schlieren, die beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens entstehen (D-Schlieren),“ und läßt erkennen, daß ursprünglich die Bezeichnung „D-Schlieren“ allgemeiner gehalten war; danach wären z. B. auch die in die Gruppe A. fallenden Schlieren als D-Schlieren anzusprechen. Es ist jedoch zweckmäßig, nur jenen Schlieren einen gemeinsamen Namen zu geben, die nicht nur ähnliches Aussehen zeigen, sondern auch in einem ursächlichen Zusammenhang stehen.

Obzwar nun diese beiden Arten von Schlieren mit Doppelschattierung (A und B), wie wir noch sehen werden, *ursächlich streng voneinander unterschieden* sind, können dennoch gewisse Übergangsformen zwischen ihnen zustande kommen, wenn etwa zweierlei Vorgänge *mit gleicher Stärke* und natürlich gleichzeitig schlierenbildend wirken. Überwiegt dagegen die schlierenbildende Wirkung des einen, dann kann das Phänomen des anderen verdeckt werden. Genauer folgt später.

Zu A. **Doppeltschattierte Schlieren**, bei denen Versuch und Gegenversuch gleichschattierte Schlieren ergeben.

Jene doppeltschattierten Schlieren, die beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe *keine* Umkehr der Schattenverteilung aufweisen, entstehen stets, wenn sich *gleichstark lichtbrechende* Fließ- und Standprobe aus irgendeinem Grund zu *Lösungen von anderem Brechungsvermögen vereinigen*. Die entstandene Mischung kann nun entweder *stärker* oder *schwächer* brechend sein als Fließ- und Standprobe. Es bestehen somit *für die Schattierung* dieser Gruppe von Schlieren *nur zwei* Möglichkeiten, die wir im *Horizontalschnitt* und Profil der Schliere darstellen wollen. In diesen Darstellungen kommt erstens die *Nichtumkehrbarkeit* der

Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe zum Ausdruck, zweitens erklären sie die Schattierung der Schliere.

a) Wenn die Mischung *schwächer* brechend ist, als es Fließ- und Standprobe sind, dann wird die Mischungszone die äußere Kontur einer *negativen* (H—D) Schliere ergeben, in deren Innerem eine *positive* (D—H) Schliere von der noch unveränderten, stets zuströmenden Fließprobe erhalten wird. Daraus läßt sich die beobachtete Doppelschattierung ableiten, wie durch die punktierten Linien angedeutet wird:



Wir sagen: „Eine positive Schliere wird von einer negativen umhüllt.“ Die Fig. 4 entspricht z. B. den Schlieren, die in Fig. 10 a und b auf Tafel 1 wiedergegeben sind.

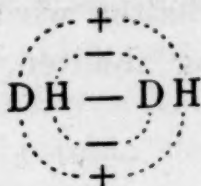


Fig. 4. Horizontalschnitt und Profil einer HD—HD-Schliere, die ihre Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht umkehrt (vgl. Fig. 10 a und b auf Tafel I).

Der äußerste Kreis im Horizontalabschnitt (Fig. 4) begrenzt die Standprobe, der schraffierte Kreisring stellt die schwächer brechende (—) Mischungszone dar, während der innerste Kreis das Gebiet der noch unveränderten Fließprobe umgrenzt. Die entsprechenden Abschnitte im Profil ergeben sich aus den strichlierten Vertikalen. Im übrigen gilt auch für dieses wie für die folgenden Profile das schon beim Profil der einfachen Schlieren Gesagte. Die in der Fig. 4 dargestellten Schlieren entstehen durch die bei der Neutralisation der Schwefelsäure durch Kalilauge erfolgende Erwärmung in der Mischungszone. Es ist einerlei, ob die Lauge oder die Säure als Fließprobe verwendet wird, denn stets erfolgt die Erwärmung und *erniedrigt*, da der Salzbildung keine größere entgegengesetzte Wirkung zukommt, den Brechungsindex der Mischungszone.

Das Vertauschen von Fließ- und Standprobe ändert nichts an der Struktur der Schliere, d. h. aus einer *fallenden Schliere* HD—HD erhält man im Gegenversuch eine *steigende Schliere* HD—HD, die Schattierung hat sich *nicht* umgekehrt. Wir erhalten daher auch für die eine Schliere denselben Horizontalschnitt und dasselbe Profil wie für jene des Gegenversuches.

b) Wenn die Mischung *stärker* brechend ist, als es Fließ- und Standprobe sind, dann wird die Mischungszone die äußere Kontur einer *positiven* (D—H) Schliere abgeben, in deren Innerem eine *negative* (H—D) Schliere von der noch unveränderten, stets zuströmenden Fließprobe gebildet wird; als Gesamterscheinung resultiert eine Doppelschliere mit der Schattierung



Da die Brechungsexponenten der Methylalkohol-Wassergemische eine Kurve mit einem ausgesprochenen Maximum bei etwa 50%igen Lösungen ergeben, ist es möglich, je zwei beliebige Methylalkohol-Wasserlösungen verschiedener Konzentration, aber gleichen Brechungsvermögens herzustellen, die beim Vermischen Lösungen mit *stärkerem* Brechungsvermögen ergeben (vgl. Fig. 5).

Die Erhöhung des Brechungsvermögens findet statt, weil sich die Lösungen unter Volumskontraktion mischen, und da die Kontraktion unabhängig davon erfolgt, welche der beiden Proben als Fließprobe verwendet wird, *kehrt sich auch die Schattierung der Schlieren beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht um.*

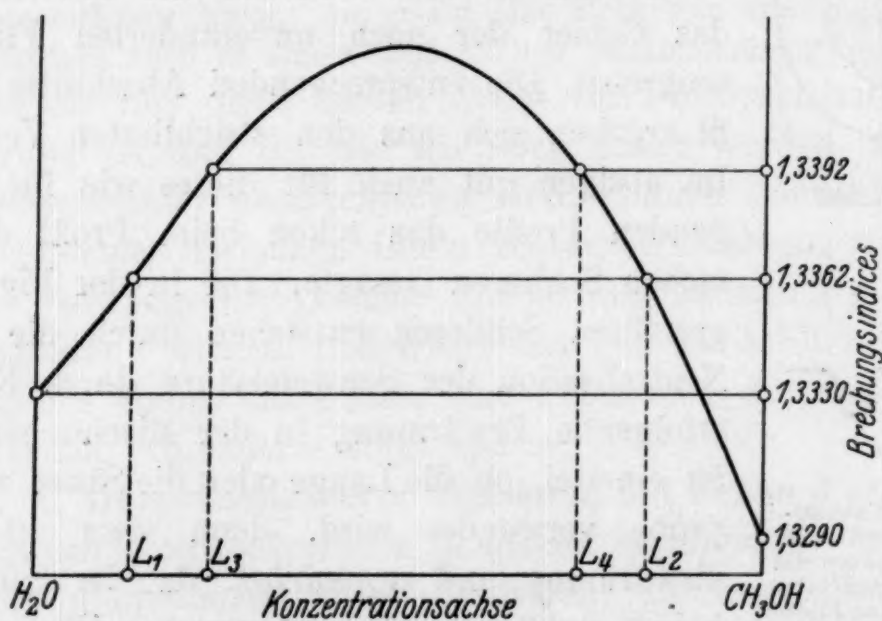


Fig. 5. Die Brechungsexponenten der Methylalkohol-Wassergemische⁸.

Die Schlieren zeigen die Schattierung D H—D H. Wir sagen: „Eine negative Schliere wird von einer positiven umhüllt.“ (Vgl. die in Fig. 11 a und 11 b auf Tafel 2 wiedergegebenen Schlieren sowie deren Darstellung in Fig. 6.)

⁸ Vgl. DOROSZEWSKI und S. DWORZANCZYK, Über die Brechungsexponenten der Gemische des Methylalkohols mit Wasser. Chem. Centr. 1910 (I), S. 155.

Der äußerste Kreis umschließt wieder die Standprobe, der schraffierte Ring stellt die hier stärker brechende Mischungszone (+) dar und die innere Kreisfläche die noch unveränderte Fließprobe. Den Zusammenhang zwischen dem Profil und dem Horizontalschnitt deuten die strichlierten Vertikallinien an.



Fig. 6. Horizontalschnitt und Profil einer DH—DH-Schliere, die ihre Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht umkehrt (vgl. Fig. 11 a und b auf Tafel 2).

Endlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß sekundär auftretende Strömungen in der Standprobe, wenn sie der Fließrichtung der Schliere entgegengerichtet sind, das Zustandekommen oben erwähnter Mischungen stören und dadurch die regelmäßige Ausbildung dieser Schlieren verhindern können. (Vgl. z. B. die in Fig. 10 a wiedergegebene Schliere, Tafel 1.)

Zu B. D-Schlieren.

Wenn gleichbrechende Fließ- und Standprobe beim Zusammenfließen D-Schlieren geben, dann weisen die aus den beiden Lösungen erhaltbaren Mischungen *kein wesentlich anderes Brechungsvermögen* auf, als die beiden Komponenten. Damit stehen die D-Schlieren bereits im Gegensatz zu den unter A. beschriebenen doppelschattierten Schlieren. Grundsätzlich unterscheiden sie sich von ihnen durch ihr Verhalten beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe. Bei den D-Schlieren ist nicht nur die Umkehr der Fließrichtung, sondern auch jene der Schattierung zu beobachten, indem z. B. *die fallende Schliere HD—HD* im Gegenversuch eine *steigende Schliere DH—DH* ergibt. (Vgl. Fig. 12 a und 12 b.)

Unter A. wurde gezeigt, daß eine doppelschattierte Schliere (Doppelschliere) gedanklich in zwei einfache Schlieren zerlegt werden kann. Auf Grund der angeführten Überlegungen wurde diese Auflösung in der Weise vorgenommen, daß wir z. B. bei der Schliere



sagten, daß eine DH-Schliere von einer HD-Schliere umhüllt wird, wie durch die punktierten Linien angedeutet ist. Bei den behandelten Schlieren entspricht nun *diese Zerlegung auch vollkommen ihrem Aussehen*. (Vgl. hiezu etwa die Fig. e und g von Tafel 1 und 2 der II. Mitteilung sowie die Fig. 10 a und b auf Tafel 1 dieser Abhandlung.)

Die D-Schlieren zeigen uns hingegen Formen, welche die innere Schattierung nicht mehr als zusammenhängend erkennen lassen und würden daher *dem Aussehen nach* eine Auflösung verlangen, welche, wie durch die punktierten Linien angedeutet wird, bei einer

$$\overline{\text{HD}} - \overline{\text{HD}}$$

Schliere zu zwei negativen Schlieren führt, welche die Kontur der Erscheinung bilden. (Vgl. z. B. Fig. 12 a auf Tafel 2.) Eine solche Auflösung würde allein nur dem *Aussehen* der D-Schlieren Rechnung tragen, sich sonst aber kaum begründen lassen; vielmehr müssen wir auch den D-Schlieren auf Grund unserer Überlegungen einen Aufbau im Sinne der Schemen

$$\text{HD} - \text{HD} \quad \text{bzw.} \quad \text{DH} - \text{DH}$$

zuschreiben. Diese *Unterschiede im Aussehen* zwischen Schlieren der Gruppe A. und B. sind jedoch keineswegs dergestalt, daß es möglich wäre, etwa schon nach dem Aussehen einer einzigen Schliere zu entscheiden, ob sie der Gruppe A. oder B. angehört; erst der Gegenversuch (Vertauschen von Fließ- und Standprobe) ermöglicht die Entscheidung.

Wenn bei einer doppeltgeschattierten Schliere die Mischungszone veränderten Brechungsvermögens relativ breit ausgebildet ist und der Übergang des Brechungsvermögens von der Mischungszone zur Standprobe und zur Fließprobe ein allmählicher ist, dann sieht die Schliere so aus, daß man ihren Aufbau im Sinne des Schemas

$$\text{HD} - \text{HD}$$

ohne weiteres erkennen kann, wogegen eine sehr schmale Mischungszone mit entsprechend schroffen Gegensätzen im Brechungsvermögen, die den D-Schlieren eigen zu sein scheint, Schlieren vom *Aussehen*

$$\overline{\text{HD}} - \overline{\text{HD}} \quad \text{bzw.} \quad \overline{\text{DH}} - \overline{\text{DH}}$$

ergibt. (Vgl. Fig. 12 a und 12 b auf Tafel 2.)

Um die Umkehr der Schattierung bei den D-Schlieren erklären zu können, müssen wir, wie bereits in der vorigen Mitteilung kurz erwähnt wurde, für die D-Schlieren eine *zweiteilige* Mischungszone im Sinne der Fig. 7 und 8 annehmen.

Der äußere, nicht schraffierte Kreisring stellt das Gebiet der noch unveränderten Standprobe, die innerste, nicht schraffierte Kreisfläche die noch unveränderte Fließprobe dar. Dazwischen liegt das schraffierte Gebiet mit verändertem Brechungs-

vermögen. In der Fig. 7 ist in der der Standprobe anliegenden Zone die Abnahme des Brechungsvermögens durch das (—)-Zeichen, die Zunahme des Brechungsvermögens in der der Fließprobe anliegenden Zone durch das (+)-Zeichen ausgedrückt. Vertauscht

man Fließ- und Standprobe, dann tauscht auch die schwächer brechende Zone ihren Platz mit der stärker brechenden und wir erhalten eine Schliere, für die das in Fig. 8 dargestellte Schema gilt. Die analogen Betrachtungen lassen sich natürlich an Hand der Profile anstellen, deren Aufbau und Zusammenhang mit dem Horizontalschnitt durch die Schliere sich aus dem Gesagten sowie aus den eingezeichneten Vertikallinien ohne weiteres ergibt.

Es läßt sich z. B. aus dem Profil der Fig. 7 die Schattierung der dazugehörigen Schliere wie folgt ableiten. Wenn wir gleichzeitig vom



Fig. 7. Horizontalschnitt und Profil einer „D-Schliere“ HD — HD (entspricht der in Fig. 12 a wiedergegebenen Schliere).



Fig. 8. Horizontalabschnitt und Profil einer „D-Schliere“ DH — DH (stellt den Gegenversuch zur Schliere der Fig. 7 dar und entspricht der in Fig. 12 b auf Tafel 2 wiedergegebenen Schliere).

äußersten linken und rechten Rand des Profils nach innen zu wandern, bewegen wir uns zunächst im Gebiete der noch unveränderten Standprobe auf den beiden horizontalen Geraden bis zu den zwei absteigenden Ästen der vielleicht an Sinuskurven erinnernden Linienzüge. Wir können also an der äußeren, d. i. an der der Standprobe zugewendeten Zone, eine *Abnahme* des Brechungsvermögens registrieren, d. h. die äußere Kontur der „D-Schliere“ ist durch eine *negative* Schliere (H—D) gegeben. Im Inneren des Profils, also der Fließprobe zugewendet, begegnen wir den beiden nach *aufwärts* steigenden Ästen, wenn wir die entsprechende Wanderung von der Mitte des Profils nach außenhin unternehmen. Wir haben demnach im Inneren eine positive Schliere (D—H), die von einer negativen Schliere (H—D) umhüllt wird. Das Profil verrät uns also eine HD—HD-Schliere, die nach dem Vertauschen von Fließ- und Standprobe die Schattierung umgekehrt zeigt, daher als „D-Schliere“ anzusprechen ist.

Endlich sei darauf aufmerksam gemacht, daß die für die D-Schlieren entworfenen Profile eigentlich noch eine dritte, sehr schwache Schliere im Innersten der D-Schliere erwarten lassen, die durch den Brechungsunterschied zwischen der noch unveränderten Fließprobe und der inneren Zone veränderten Brechungsvermögens hervorgerufen wird. In Abb. 12 a und b auf Tafel 2 sind bei genauer Betrachtung in der Tat die geforderten Schat-

tierungen zu entdecken, und man müßte vollkommen exakt die Schliere der Fig. 7 $H D h—d H D$, jene der Fig. 8 $D H d—h D H$ anführen, doch wollen wir auch fernerhin die innerste Schliere bei unseren Angaben vernachlässigen, da sie für unsere Zwecke derzeit belanglos ist; bei unseren früheren Angaben wurde auf diese innerste Schattierung ebenfalls keine Rücksicht genommen.

II. KAPITEL.

Behandlung der Schlierenversuche mit den gleichbrechenden Lösungen.

1. D-Schlieren, beobachtet an verdünnten wässrigen Lösungen von Alkoholen und Kohlehydraten.

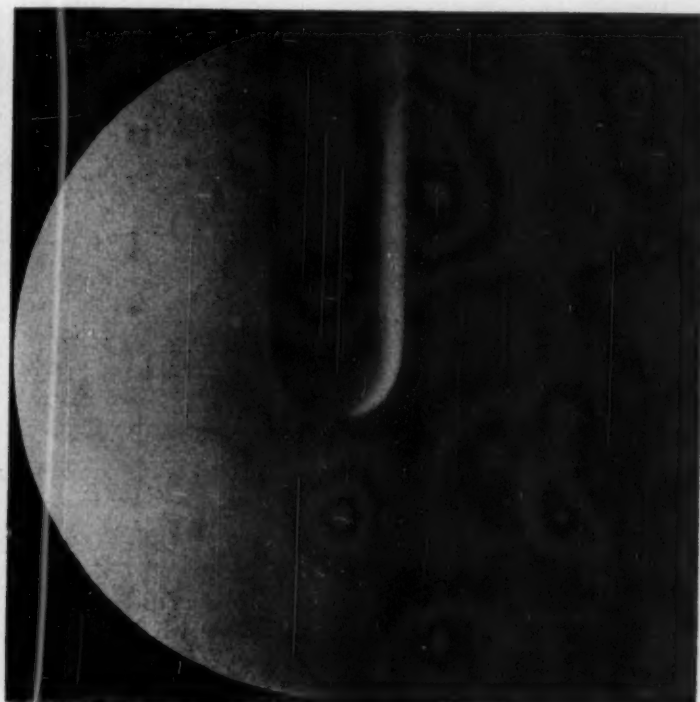
Es war vor allem von Interesse, der Ursache des eigenartigen Aufbaues der Mischungszone bei den D-Schlieren nachzugehen, wobei nicht zu leugnen ist, daß gerade die Zusammensetzung der Mischungszone aus einem stärker brechenden und einem schwächer brechenden Ringmantel den Gedanken nahelegt, der schon in der II. Mitteilung ausgesprochen wurde, daß wir es hier vor allem mit Diffusionserscheinungen zu tun haben. Von den zu den Versuchen verwendeten Stoffen: Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Glyzerin, Traubenzucker und Rohrzucker, ferner Milchzucker, Malzzucker und Raffinose wurden gleichbrechende *wässrige* Lösungen bereitet und diese paarweise zueinander fließen gelassen. Hinsichtlich der Arbeitsweise sei auf die früheren Mitteilungen verwiesen; gearbeitet wurde bei Zimmertemperatur (17—20° C). Als Beobachtungsgefäße dienten die mit Glas verschmolzenen Küvetten von Carl Zeiß, Jena.

Für die Beobachtung von D-Schlieren, die ausschließlich im Schlierenmikroskop vorgenommen wurde, erweisen sich Kapillaren als vorteilhaft, die eine *engere* Ausströmöffnung besitzen als jene, die man beim Beobachten einfacher Schlieren für dieselben Lösungen verwenden würde.

Von Methylalkohol wurde die *methylalkoholärmere* der beiden gleichbrechenden Lösungen (L_1 der Fig. 5) verwendet. Die Versuchsergebnisse sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen. Die Höhe der Fließprobe in der Kapillare betrug 5—7 cm, die Ausströmöffnung hatte einen Durchmesser von rund 0.1 mm.

TAFEL I

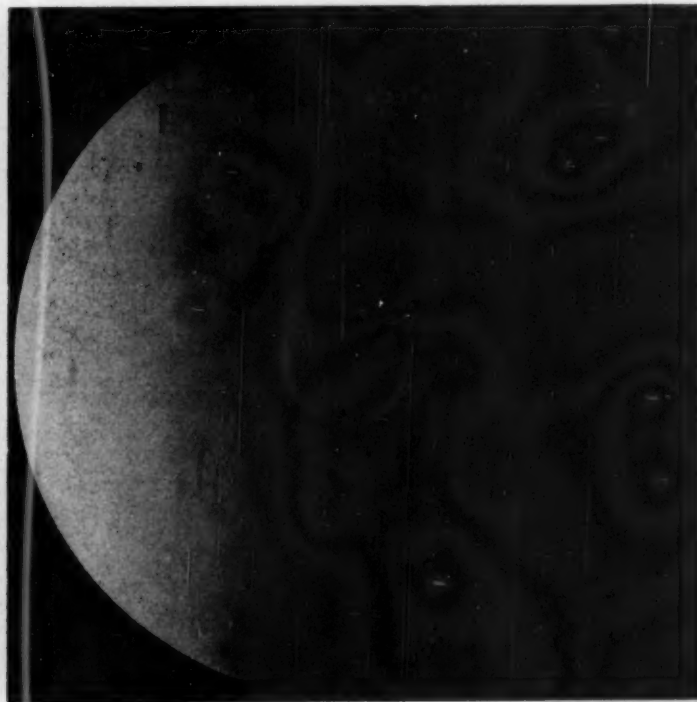
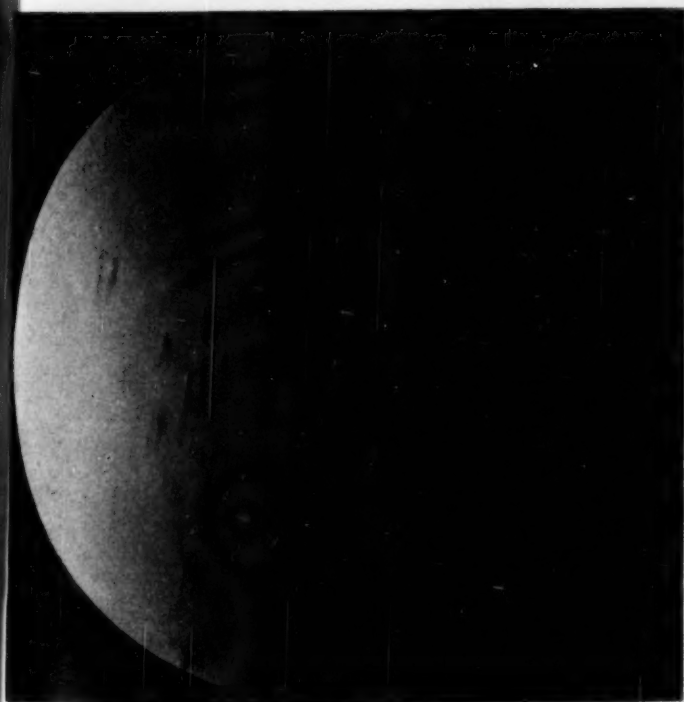
Fig. 9 a. Einfache positive Schliere $\downarrow D - H$. Fig. 9 b. Einfache negative Schliere $\uparrow H - D$.



Fließprobe: Natriumchloridlösung ($1.3340 n_D^{20}$).
Standprobe: destilliertes Wasser.

Fließprobe: destilliertes Wasser.
Standprobe: wässrige Natriumchloridlösung ($1.3340 n_D^{20}$).

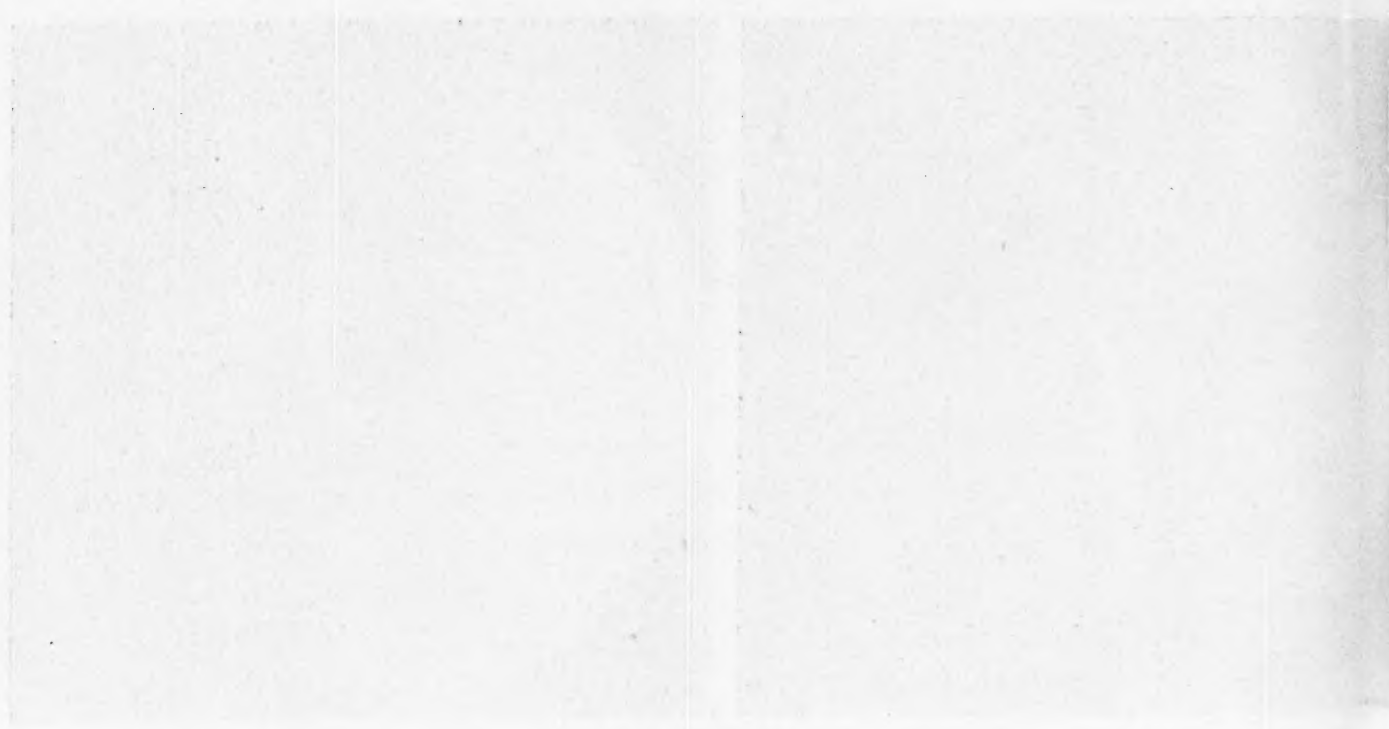
Fig. 10 a. Doppelschatt. Schliere $\downarrow H D - H D$. Fig. 10 b. Doppelschatt. Schliere $\uparrow H D - H D$.



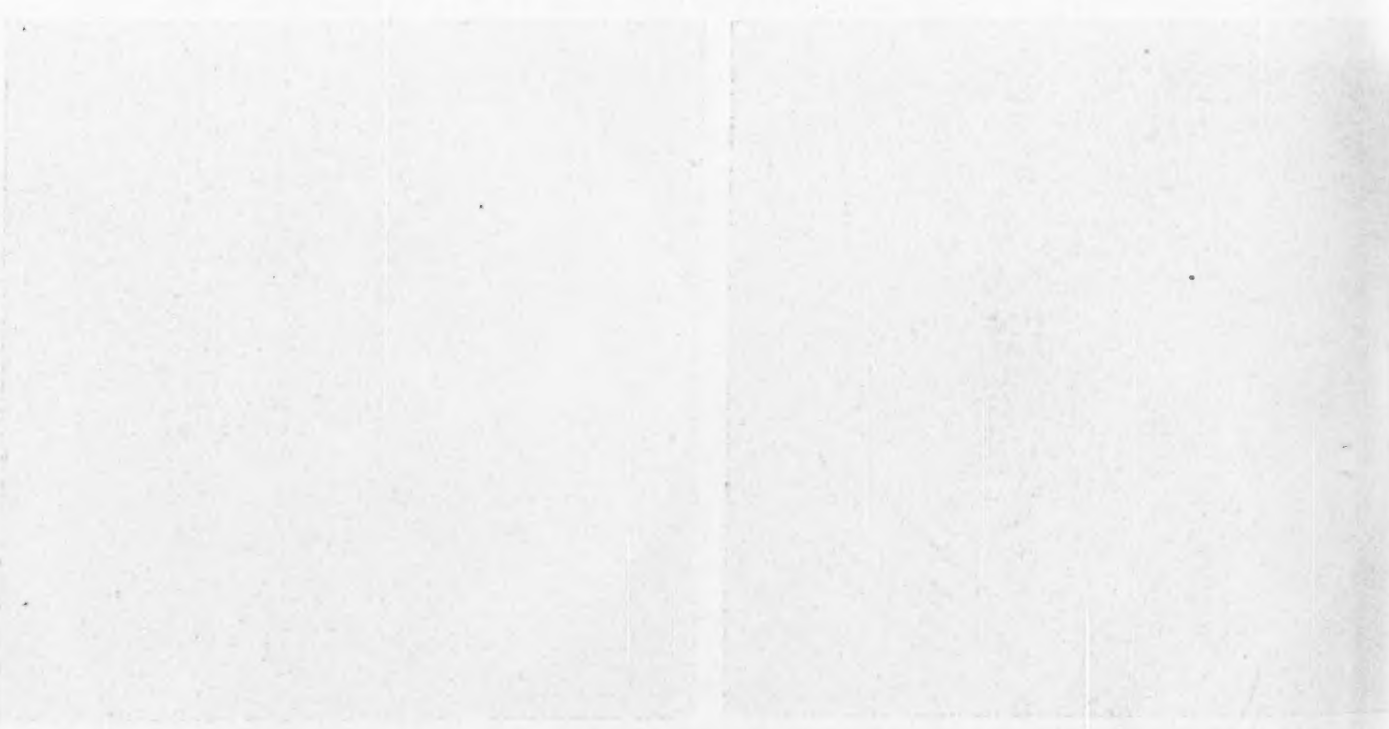
Fließprobe: verd. Schwefelsäure ($n_D^{20} 1.3345$).
Standprobe: verdünnte Kalilauge ($n_D^{20} 1.3345$).

Fließprobe: verdünnte Kalilauge ($n_D^{20} 1.3345$).
Standprobe: verd. Schwefelsäure ($n_D^{20} 1.3345$).

1. The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem of the existence of solutions of the system of equations (1) for arbitrary values of the parameters α and β . It is shown that the system has solutions for all values of the parameters α and β if the function $f(x)$ is continuous and has a bounded derivative.



2. In the second part of the paper, the problem of the uniqueness of the solutions of the system of equations (1) is considered. It is shown that the system has a unique solution for all values of the parameters α and β if the function $f(x)$ is continuous and has a bounded derivative.



3. In the third part of the paper, the problem of the stability of the solutions of the system of equations (1) is considered. It is shown that the system has stable solutions for all values of the parameters α and β if the function $f(x)$ is continuous and has a bounded derivative.

Fig. 11



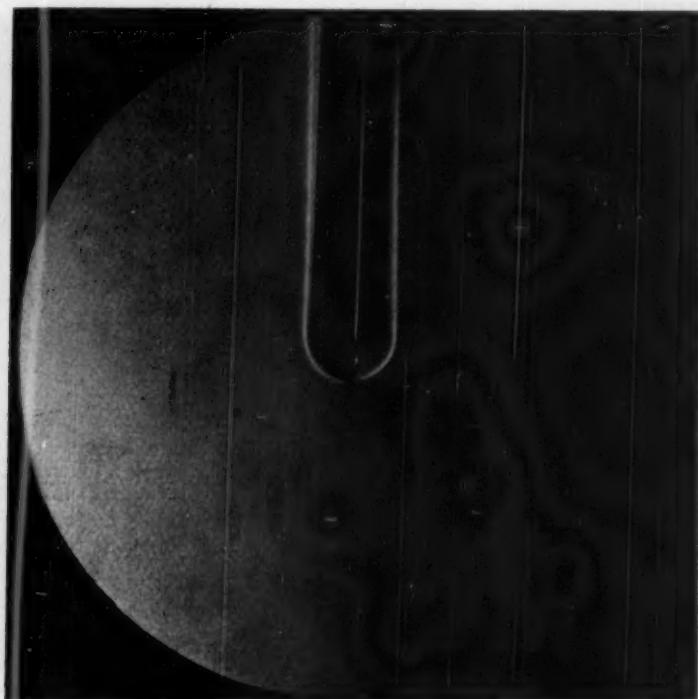
F
St



Flie
Sta

TAFEL II

Fig. 11 a. Doppelschatt. Schiere \downarrow DH — DH. Fig. 11 b. Doppelschatt. Schliere \uparrow DH — DH.



Gleichbrechende Lösungen von:

Fließprobe: Methanol + viel Wasser

(n_D^{20} 1.3392) L_3 der Fig. 5.

Standprobe: Methanol + wenig Wasser

(n_D^{20} 1.3392) L_4 der Fig. 5.

Fig. 12 a. D-Schliere \downarrow HD — HD.

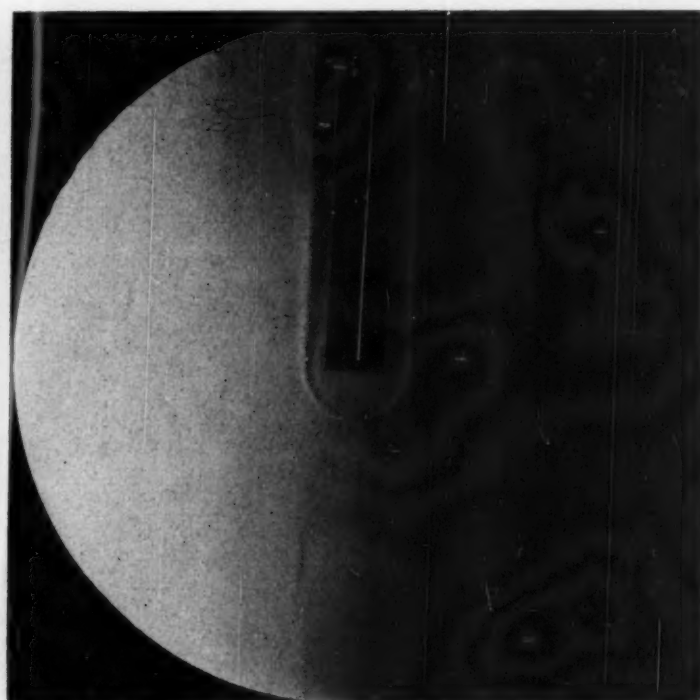
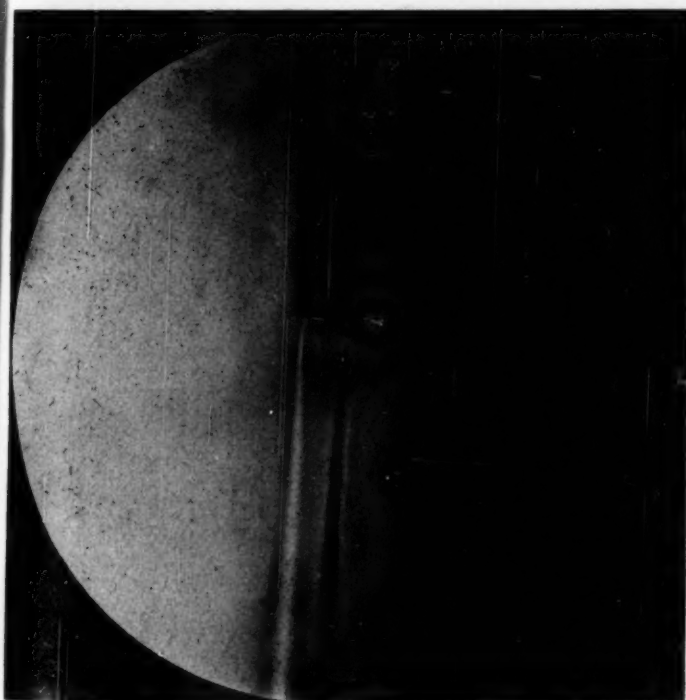
Fließprobe: Methanol + wenig Wasser

(n_D^{20} 1.3392) L_4 der Fig. 5.

Standprobe: Methanol + viel Wasser

(n_D^{20} 1.3392) L_3 der Fig. 5.

Fig. 12 b. D-Schliere \uparrow DH — DH.



Gleichbrechende Lösungen von:

Fließprobe: wässrige Äthylalkohollösung

(n_D^{20} 1.3392).

Standprobe: Methanollösung wie oben L_3

der Fig. 5.

Fließprobe: Methanollösung wie oben L_3

der Fig. 5.

Standprobe: wässrige Äthylalkohollösung

(n_D^{20} 1.3392).

Meth

Äthy

Meth

Meth

Prop

Meth

Isopr

Meth

Glyze

Meth

Traul

Meth

Rohr

Äthy

Äthy

Prop

Äthy

Isopr

Äthy

Glyze

Äthy

Traul

Äthy

Rohr

Prop

Prop

Isopr

Versuchszusammenstellung I.
Gleichstark lichtbrechende Lösungen.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs- exponent	Fließrichtung, Schattierung	Profil
	Lösung von			
Methylalkohol L_1	Methylalkohol L_1			keine Schliere
Äthylalkohol	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Äthylalkohol		↑ DH — DH	
Methylalkohol L_1	Propylalkohol		↑ DH — DH	
Propylalkohol	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Isopropylalkohol		↑ DH — DH	
Isopropylalkohol	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Glyzerin		↑ DH — DH	
Glyzerin	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Traubenzucker		↑ DH — DH	
Traubenzucker	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Rohrzucker		↑ DH — DH	
Rohrzucker	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Äthylalkohol	Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1.3362$		keine Schliere
Äthylalkohol	Propylalkohol		↑ DH — DH	
Propylalkohol	Äthylalkohol		↓ HD — HD	
Äthylalkohol	Isopropylalkohol		↑ DH — DH	
Isopropylalkohol	Äthylalkohol		↓ HD — HD	
Äthylalkohol	Glyzerin		↑ DH — DH	
Glyzerin	Äthylalkohol		↓ HD — HD	
Äthylalkohol	Traubenzucker		↑ DH — DH	
Traubenzucker	Äthylalkohol		↓ HD — HD	
Äthylalkohol	Rohrzucker		↑ DH — DH	
Rohrzucker	Äthylalkohol		↓ HD — HD	
Propylalkohol	Propylalkohol			keine Schliere
Propylalkohol	Isopropylalkohol			keine Schliere
Isopropylalkohol	Propylalkohol			keine Schliere

Fließprobe	Standprobe	Brechungs- Exponent	Fließrichtung Schattierung	Profil
Lösung von				
Propylalkohol ⁹	Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3362$	↑ D H — D H	
Glyzerin	Propylalkohol ⁹		↓ H D — H D	
Propylalkohol ⁹	Traubenzucker		↑ D H — D H	
Traubenzucker	Propylalkohol ⁹		↓ H D — H D	
Propylalkohol ⁹	Rohrzucker		↑ D H — D H	
Rohrzucker	Propylalkohol ⁹		↓ H D — H D	
Glyzerin	Glyzerin		keine Schliere	
Glyzerin	Traubenzucker		↑ D H — D H	
Traubenzucker	Glyzerin		↓ H D — H D	
Glyzerin	Rohrzucker		↑ D H — D H	
Rohrzucker	Glyzerin		↓ H D — H D	
Traubenzucker	Traubenzucker		keine Schliere	
Traubenzucker	Rohrzucker		↑ D H — D H	
Rohrzucker	Traubenzucker		↓ H D — H D	
Rohrzucker	Rohrzucker		keine Schliere	

Diese Versuche ergaben zwei beachtenswerte Tatsachen: Erstens ist es auffallend, daß sich die verwendeten Stoffe derart in eine Reihe ordnen lassen, daß jedes Glied derselben zu allen in der Reihe folgenden Stoffen, als Fließprobe in der gleichstark lichtbrechenden wässerigen Lösung verwendet, eine Schliere (D H—D H) ergibt, wogegen zu jedem in der Reihe vorangegangenen Stoff die Schliere (H D—H D) erhalten wird; außerdem deckt sich diese Reihe, die nach den beobachteten D-Schlieren aufgestellt wurde, mit jener, die man nach der Einordnung der verwendeten Stoffe nach ihrer Molekulargröße erhält:

Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol und Isopropylalkohol, Glyzerin, Glukose, Saccharose.

Die gleich großen Moleküle Propyl- und Isopropylalkohol geben in gleichbrechender Lösung keine Schlieren.

Die beobachteten D-Schlieren sind schwach bis sehr schwach

⁹ Die Lösung des Isopropylalkohols verhält sich genau so wie die des Propylalkohols.

für Lösungen benachbarter Stoffe, die Schlieren werden um so stärker, je weiter die Glieder in der Reihe auseinanderliegen.

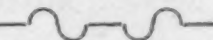
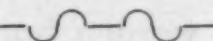
Man kann zweitens aus dem Schlierenprofil, welches sich aus der beobachteten Schattierung ableitet, erkennen, daß die Zone der Abnahme des Brechungsexponenten stets der Lösung mit kleinerem Molekül des gelösten Stoffes zugewendet liegt, dagegen die Zone des stärkeren Brechungsvermögens jener Probe zugewendet ist, die den Stoff mit größerem Molekül gelöst enthält.

Unter der Voraussetzung, daß der Stoff mit kleinerem Molekül rascher in die Umgebung diffundiert als der mit großem Molekül¹⁰, muß, wenn Diffusion die Ursache der D-Schlieren ist, tatsächlich die Lösung des Stoffes mit kleinerem Molekül in ihrer Grenzzone eine Konzentrationsabnahme, somit ein Sinken des Brechungsvermögens zeigen. Da umgekehrt der Stoff mit größerem Molekül nicht so rasch hinaus-, als jener mit kleiner Molekül hereinwandert, ist zu erwarten, daß die Lösung des größer molekularen Stoffes in ihrer Grenzzone eine Konzentrationszunahme, somit eine Erhöhung des Brechungsvermögens erfährt. Nach den bisherigen Versuchsergebnissen erweist sich nicht nur diese Überlegung als zutreffend, es erfährt dadurch auch der für die D-Schliere abgeleitete Horizontalschnitt mit der „zweiteiligen Mischungszone“ die eigentliche Begründung.

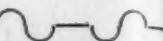
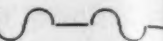

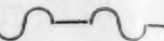
Die angeführten Versuche wurden nun mit konzentrierteren Lösungen ($n_D^{20} \sim 1.3392$) wiederholt; wir erhielten dabei dieselben Resultate wie früher mit dem Unterschied, daß die Lösungen ($n_D^{20} \sim 1.3392$) stärkere D-Schlieren ergaben als die minder konzentrierten Lösungen. Daran schließen sich ferner die Versuche der Zusammenstellung II.

Versuchszusammenstellung II.

Gleichstark lichtbrechende Lösungen.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil
Lösung von		exponent	Schattierung	
Rohrzucker	Milchzucker	$n_E^{20} = 1.3392$	keine Schliere	
Milchzucker	Rohrzucker		keine Schliere	
Rohrzucker	Maltose		kaum wahrnehmbare D-Schliere, jedoch als solche vorhanden	
Maltose	Rohrzucker			
Rohrzucker	Raffinose		↑ D H — D H —	
Raffinose	Rohrzucker		↓ H D — H D —	

¹⁰ Vgl. hierzu etwa: WILLIAM OEHOLM, Z. f. physik. Chem. 50, 1904, S. 309, und daselbst 70, 1910, S. 378; E. RIECKE: Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse. Z. physik. Chem. 6, 1890, S. 564.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil
Lösung von		exponent	Schattierung	
Milchzucker	Milchzucker	$n_D^{20} = 1.3392$	keine Schliere	
Milchzucker	Maltose		kaum wahrnehmbare Schliere	
Maltose	Milchzucker		kaum wahrnehmbare Schliere	
Milchzucker	Raffinose		↑ DH — DH — 	
Raffinose	Milchzucker		↓ HD — HD — 	
Maltose	Maltose		keine Schliere	
Maltose	Raffinose		↑ DH — DH — 	
Raffinose	Maltose		↓ HD — HD — 	

Diese Versuche ergänzen die aufgestellte Reihe der verwendeten Stoffe. An die Saccharose schließt sich als weiteres Glied die Raffinose an. In dieselbe Gruppe wie die Saccharose fallen die Laktobiose und die Maltose, da sie untereinander kaum wahrnehmbare Schlieren geben. Es scheinen jedoch diese drei Biosen nicht ganz gleich diffusibel zu sein, wie besonders die Andeutung von D-Schlieren zwischen Maltose und Rohrzucker vermuten läßt. OEHOLM¹¹ hat gefunden, daß die drei Isomeren tatsächlich *nicht* dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, sondern daß Rohrzucker die größte, Maltose die kleinste Diffusionsgeschwindigkeit von ihnen zeigt.

Wir können mit Genugtuung feststellen, daß der einfache Schlierenversuch dasselbe Resultat (zunächst allerdings nur qualitativ) geliefert hat wie die zeitraubenden Diffusionsversuche.


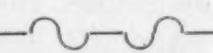
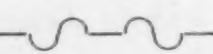

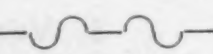
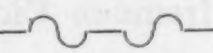
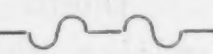


2. D-Schlieren und Inversionsversuch.

Wir kommen nun zur Beschreibung weiterer Versuche, die in ziemlich eindringlicher Weise dafür sprechen, daß wir es bei den D-Schlieren wirklich mit Diffusionsschlieren zu tun haben. Von der mit einer Glukoselösung ($n_D^{20} \sim 1.3392$) gleichbrechenden Saccharoselösung wurde eine Hälfte ohne Zusatz aufbewahrt, während die andere gerade mit so viel Salzsäure versetzt wurde, daß die dadurch erfolgte Änderung des Brechungsvermögens weder mittels des Refraktometers noch an einer Schlierenbildung mit der unveränderten Probe derselben Lösung nachgewiesen werden konnte. (Auf etwa 50 cm³ Rohrzuckerlösung kamen zirka zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure.) Von der angesäuerten

¹¹ L. W. OEHOLM, Die freie Diffusion der Nichteletkrolyte, l. c. 70, S. 401.

Probe der Rohrzuckerlösung, die in der folgenden Zusammenstellung mit „Rohrzucker + H“ bezeichnet wird, wurde ein Teil in verschmolzenen Glasröhrchen etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Inversion erfolgte. Der andere Teil der angesäuerten Probe wurde bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Die beim Vergleich der verschiedenen Proben erhaltenen Resultate sind in der folgenden Zusammenstellung III angeführt.

Versuchszusammenstellung III.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil
Lösung von		exponent	Schattierung	
Rohrzucker	Rohrzucker + H	$n_D^{20} = 1.3392$	keine Schlieren	
Glukose	Rohrzucker		↑ D H — D H	
Glukose	Rohrzucker + H		↑ D H — D H	
Rohrzucker + H	Glukose		↓ H D — H D	
Invertzucker	Rohrzucker		↓ D H — D H	
Rohrzucker	Invertzucker		↑ H D — H D	
Invertzucker	Rohrzucker + H		↓ D H — D H	
Rohrzucker + H	Invertzucker		↑ H D — H D	
Invertzucker	Glukose		↓ D — H	
Glukose	Invertzucker		↑ H — D	

Die bei der Inversion erfolgende Zerlegung des Rohrzuckers gibt sich also an den Schlieren zu erkennen. Die Probe, die durch Erhitzen invertiert wurde, liefert sowohl mit der nichterhitzten, aber angesäuerten Probe wie mit der ursprünglichen Saccharoselösung dieselben *D-Schlieren* wie die Glukoselösung, wogegen mit der Glukoselösung *keine D-Schlieren* erhalten werden.

Das Ausbleiben der *D-Schlieren* beim Zusammenfließen der Lösungen von Invertzucker und Glukose steht mit den bisherigen Erfahrungen im vollen Einklang; es besagt nichts anderes, als daß die gelösten Stoffe ähnliche bzw. gleiche Diffusibilität, somit die ähnliche Molekülgröße besitzen müssen¹².

Aus der Schattierung der *D-Schlieren*, die ihrerseits zwischen den Lösungen von Invertzucker und Rohrzucker auf-

¹² Es braucht wohl nicht besonders betont werden, daß die obige Folgerung auf der bekannten Beziehung $\sqrt{M} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ fußt und nur dort verwendbar ist, wo diese Beziehung Gültigkeit hat. *M* ist das Molekulargewicht, *k* der Diffusionskoeffizient.

treten, folgt ohne weiteres die größere Diffusibilität von Invertzucker gegenüber Rohrzucker. Daraus ergibt sich also, lediglich auf Grund der D-Schlieren-Beobachtung, daß Invertzucker kleinere Moleküle hat als Rohrzucker, aber eine ähnliche Molekülgröße wie Glukose besitzen muß. Analoge Versuche mit Eiweiß sind geplant.

Daß die erhaltene Invertzuckerlösung mit der Glukoselösung sehr schwache *einfache* Schlieren gibt, ist an sich belanglos, denn es ist leicht einzusehen, daß bei der Inversion der Rohrzuckerlösung eine Änderung des Brechungsvermögens erfolgen kann. Bei den in der Zusammenstellung III angeführten Versuchen ist also die Invertzuckerlösung nicht mehr völlig gleichbrechend mit der Glukoselösung, wie das Auftreten der einfachen Schlieren beweist. Daher kann die Invertzuckerlösung auch mit der ursprünglichen Saccharoselösung nicht mehr gleichbrechend sein, da letztere denselben Brechungsindex hat wie die Glukoselösung. Dennoch konnten, jedenfalls infolge der sehr kleinen in Frage kommenden Brechungsunterschiede beim Zusammenfließen der Invertzucker- und Saccharoselösung die in der Zusammenstellung angegebenen D-Schlieren einwandfrei beobachtet werden.

3. Veränderung und Maskierung der D-Schlieren durch fremden Einfluß.

Damit wird die ziemlich wichtige Frage aufgeworfen, *in welcher Weise D-Schlieren verändert werden,*

a) wenn die beiden gleichbrechenden Lösungen der verschieden diffusiblen Stoffe Mischungen mit einem anderen Brechungsvermögen ergeben, d. h. sich unter Erscheinungen vermischen, die zu doppelschattierten Schlieren führen, die *keine* Umkehr der Schattierung bei der Gegenversuchsschliere zeigen und












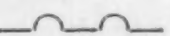
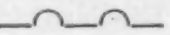

b) wenn die beiden Proben zwar keine anders brechenden Mischungen ergeben, selbst aber praktisch nicht *mehr völlig gleichbrechend* sind.

Zu a) *Maskierung der D-Schlieren durch doppelschattierte Schlieren, die keine Umkehr in der Schattenfolge zeigen.*

a) *Versuche:* Wenn wir bei den Versuchen der Zusammenstellung I statt der Methylalkohollösung L_1 , die *gleichbrechende methylalkoholreichere Lösung* L_2 (vgl. Fig. 5) verwenden, dann können wir annehmen, daß ähnliche Kontraktionserscheinungen, wie sie beim Zusammenfließen der beiden gleichbrechenden Methylalkohollösungen beobachtet wurden (vgl. die Schlieren in Fig. 11 a und b), auch auftreten, wenn die methylalkoholreichere Lösung L_2 mit der gleichbrechenden Äthylalkohol-, Propylalkohollösung usw. zusammenfließt.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten.

Versuchszusammenstellung IV
Gleichstark lichtbrechende Lösungen.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil
Lösung von		exponent	Schattierung	
Methylalkohol L_2	Methylalkohol L_1	$n_D^{20} = 1.3362$	↑ DH — DH	 ¹³
Methylalkohol L_1	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Äthylalkohol		↑ DH — DH	
Äthylalkohol	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Propylalkohol		↑ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Isopropylalkohol		↑ DH — DH	
Propylalkohol	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Isopropylalkohol	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Glyzerin		↑ DH — DH	
Glyzerin	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Glukose		↑ DH — DH	
Glukose	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Saccharose		↑ DH — DH	
Saccharose	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	

Nach den Versuchen dieser Zusammenstellung kommen bei den angeführten Flüssigkeitspaaren D-Schlieren überhaupt nicht zur Entwicklung, wenngleich sie nach den Versuchen der Zusammenstellung I zu erwarten wären. Sie werden offenkundig durch die viel stärker auf das Brechungsvermögen wirkende Kontraktion verdeckt. Die hier beobachteten Schlieren sind auch wesentlich *stärker* als die D-Schlieren der Zusammenstellung I.

Die angegebenen Profile haben den Zweck, den Typus dieser Schlieren zu kennzeichnen, und sind natürlich als sehr *idealisierte* Formen anzusehen. Nach den in der Einleitung für die einfachen Schlieren dargelegten Gründen ist es schwer möglich, ein Profil der Wirklichkeit völlig entsprechend wiederzugeben. Bei den mehrfach schattierten Schlieren sind die Verhältnisse aber noch wesentlich komplizierter als bei den einfachen. Wir wollen uns hierüber folgende Betrachtungen erlauben, bei denen wir von der Annahme ausgehen, daß sich die beiden in Frage kommenden Ursachen in ihrer Wirkung nicht anderweitig beeinflussen, sondern daß sich die Gesamtwirkung summarisch aus den Einzelwirkungen ergibt.

β) Vergleich der Wirkung der Kontraktion und Diffusion bei den Schlieren der Zusammenstellung IV.

¹³ Vgl. I. Kapitel, Fig. 6.

Von den Methylalkohol-Wassergemischen besitzen die etwa 50%igen Lösungen bekanntlich das stärkste Brechungsvermögen. Es beträgt deren n_D bei Zimmertemperatur zirka 1.3430. Beim Vermischen gleicher Teile der in der Zusammenstellung IV als Fließ- und Standprobe gegenübergestellten gleich lichtbrechenden Flüssigkeiten erhält man (mit dem Refraktometer gemessen) ebenfalls Lösungen von ähnlich hohem Brechungsvermögen, wie es die 50%ige Wasser-Methylalkohollösung besitzt.

Da beim Zusammenfließen der Proben zur Beobachtung der Schlieren diese stark brechenden Lösungen (zumindest vorübergehend) entstehen, ergeben sich infolge der Kontraktionswirkung für die Schlieren Brechungsunterschiede von etwa $7 \cdot 10^{-3}$ als Differenz von 1.3430 und 1.3362, dem ursprünglichen Brechungsvermögen der verwendeten Lösungen.

Bei den in der Zusammenstellung I angegebenen D-Schlieren darf man nach ihrer Intensität auf Brechungsunterschiede von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$ schließen¹⁴.

Da die D-Schlieren im Gegensatz zu den übrigen doppelschattierten Schlieren durch eine nur *vorübergehend* beim Zusammentreffen von Fließ- und Standprobe auftretende Inhomogenisierung zustande kommen, besitzen die homogenen Mischungen der beiden Proben wiederum fast das gleiche Brechungsvermögen wie die ursprünglichen Lösungen. Als Kontrollinstrument war daher zur Ermittlung der Stärke der D-Schlieren das Refraktometer nicht verwendbar.

Bei den Versuchen der Zusammenstellung IV dürfte sich die Stärke der durch die Kontraktion verursachten Doppelschlieren (Δn zwischen Mischungszone und Fließ- bzw. Standprobe zirka $7 \cdot 10^{-3}$) zur Stärke der nach der Zusammenstellung I anzunehmenden D-Schlieren (Δn zirka $1 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$) wie 70 : 1 bis 9 : 1 verhalten.

Profile, die wir auf Grund dieser Überlegungen entwerfen können, gestatten in recht anschaulicher Weise, die Einzelwirkungen miteinander und mit der resultierenden Gesamtwirkung zu vergleichen. (Siehe Fig. 13.)

Der Einfachheit halber ist diesmal nur die eine auf die Mischungszone beschränkte Hälfte des Profils unter der Annahme dargestellt, daß sich erstens die beiden Faktoren in der Wirkung nicht beeinflussen, zweitens die Mischungszone für beide Schlieren gleich breit ist.

Wir gelangen dadurch zu einem Profil, das uns vom Schliertyp der Zusammenstellung IV vielleicht eine bessere Vorstellung zu geben vermag als die oben angeführten schematischen Formen. Dabei wird aber auch völlig verständlich, warum diese Schlieren trotz des Vorhandenseins

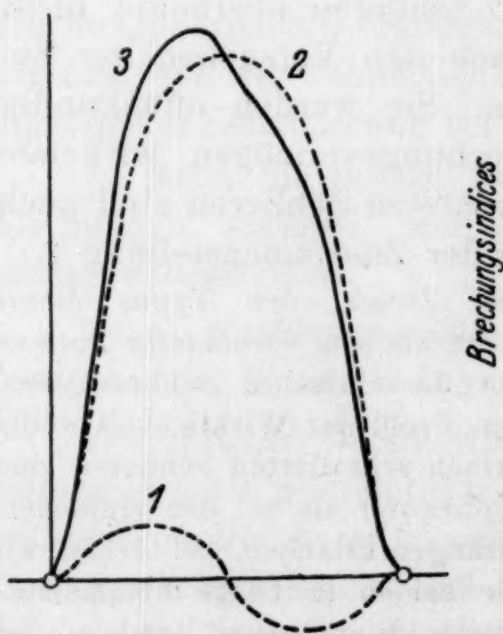


Fig. 13. Kurve 1. Profil der D-Schliere. Kurve 2. Profil der Doppelschliere, die infolge der Kontraktion entsteht. Kurve 3. Profil der durch Addition beider erhaltenen Schliere (Gesamtwirkung).

¹⁴ Vgl. das Kapitel über die Messung der Schlierenstärke I. und II. Mitteilung.

verschieden diffusibler Stoffe beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe keine Umkehr in der Schattierung zeigen können, womit sie natürlich zur Beurteilung von Diffusionsverhältnissen ungeeignet werden.

γ) Wie entwickeln sich dagegen die Schlieren, wenn die Wirkung der Diffusion neben jener des Partners stark genug erscheint, um diesem ebenbürtig zu werden bzw. das Übergewicht zu erlangen?

Der eine denkbare Grenzfall besteht darin, daß die Diffusion noch nicht hinreicht, um zu einer Schliere Anlaß zu geben, bei welcher man eine Umkehr in der Schattierung festzustellen vermag. Das Resultat eines derartigen Falles wird eine zwar entsprechend starke Schliere mit Doppelschattierung sein, die jedoch noch keine Umkehr der Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe erkennen läßt. Die Schliere ist daher für die Beurteilung von Diffusionsverhältnissen ungeeignet.

Den anderen Grenzfall haben wir in der reinen D-Schliere vor uns. Dazwischen liegen die zahlreichen Möglichkeiten, bei denen die Ausbildung der dunklen und hellen Streifen zwar nicht mit jener Deutlichkeit erfolgt, wie etwa bei den D-Schlieren der Fig. 12 a und b, aber doch hinreicht, die Schattierung als solche und die Umkehrung derselben eindeutig erkennen zu lassen.

Im übrigen kann man sich auch von diesen Dingen mittels im entsprechenden Wirkungsverhältnis dargestellter Profilskizzen sehr leicht eine Vorstellung verschaffen, ähnlich wie es bei Fig. 13 geschehen ist.

Daß durch ein derartiges Zusammenwirken verschiedener Ursachen bei *gleichbrechenden* Lösungen D-Schlieren mit einer anderen Schattierung vorgetäuscht werden könnten, als den tatsächlichen Diffusionsverhältnissen entsprechen würde, ist kaum anzunehmen. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, daß die regelmäßige Ausbildung der Schlieren sowohl durch entsprechende Dichteunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe als durch das Ausbleiben sekundärer Strömungserscheinungen gewährleistet ist, anderenfalls sind bei minder geübten Beobachtern Täuschungen nicht ausgeschlossen.

Zu b) Veränderung der D-Schlieren infolge von Brechungsunterschieden zwischen Fließ- und Standprobe.

Bei diesem „Kräftespiel“ zwischen *einfachen Schlieren* und *D-Schlieren* kann natürlich der Einfluß, den ein bestimmter Brechungsunterschied (Δn) zwischen Fließ- und Standprobe auf die D-Schlieren ausübt, von ganz verschiedener Wirkung sein. Er kommt um so mehr zur Geltung, je schwächer die D-Schliere ist. Das Aussehen der resultierenden Schliere ist davon abhängig, ob die Lösung des rascher diffusiblen Stoffes oder jene des langsamer diffusiblen, z. B. das stärkere Brechungsvermögen besitzt als die Vergleichslösung. Nachstehend folgende Versuche.

Versuchszusammenstellung V.

Fließprobe wässerige Lösung von	Brechungs- exponent	Standprobe wässerige Lösung von	Brechungs- exponent	Schattierung, Fließrichtung
Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1.3395$	Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3390$	↑ D H D — H D H
Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1.3390$	Glyzerin		↑ D H d — h D H
Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1.3385$	Glyzerin		↑ D H — D h
Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3395$	Äthylalkohol		↓ h D — H d
Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3390$	Äthylalkohol		↓ H D — H D
Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3385$	Äthylalkohol		↓ H D H — D H D

Diese wenigen Versuche lassen wiederum eine beachtenswerte Tatsache erkennen. Wenn nämlich die Lösung des *schneller* diffusiblen Stoffes die *stärker brechende* ist, dann tritt die im ersten Kapitel erwähnte dritte *innere* Schattierung der D-Schlieren stark hervor. Man erhält eine *dreifach* schattierte Schliere. Ist dagegen die Lösung mit dem Stoff der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit die stärker brechende, dann verschwindet die dritte innere Schattierung vollkommen, die Umkehrbarkeit der Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe bleibt aber erhalten.

Es ist sehr leicht möglich, daß wir es hier mit einer allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit zu tun haben, die mit dem strukturellen Aufbau der D-Schlieren eng zusammenhängt. Wir beabsichtigen, die Resultate der darüber noch im Gang befindlichen Untersuchungen zum Gegenstand einer eigenen Mitteilung zu machen und vermuten, auf diesem Wege noch verschiedene Einzelheiten über die Struktur der D-Schlieren ermitteln zu können. Als Belege für die Versuche und zur Erläuterung derselben sind wiederum eine Serie von Lichtbildern in Aussicht genommen.

Nehmen die Brechungsunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe weiterhin zu, dann verschwinden die der D-Schliere eigenen dunklen und hellen Streifen mehr und mehr, bis endlich nur die *einfache Schliere* zu sehen ist.

In der Zusammenstellung V sind die bereits schwach auftretenden Schattierungen durch kleine Buchstaben erkenntlich gemacht.

Brechungsunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe können entstehende D-Schlieren immerhin in einer Art verändern, die Täuschungen in der Beurteilung derselben möglich erscheinen läßt. *Es ist daher dringend geboten, bei Versuchen über D-Schlieren nur von möglichst gleichbrechenden Lösungen auszugehen.*

4. Kurze Beschreibung eines D-Schlierenversuches.

Um die Diffusionsgeschwindigkeit zweier Stoffe nach der Schlierenmethode vergleichen zu können, müssen die beiden in gleichbrechender Lösung *desselben* Lösungsmittels vorliegen. Man stellt sich also zunächst von den beiden Stoffen Lösungen von den gewünschten Konzentrationen her, die unter Zuhilfenahme eines Refraktometers durch entsprechendes Verdünnen der stärker brechenden der beiden Lösungen auf *gleichen* Brechungsindex gebracht werden. Die beiden gleichbrechenden Lösungen werden nun im Schlierenapparat zusammenfließen gelassen, wobei es notwendig ist, Versuch und Gegenversuch auszuführen. Wessen Stoffes Lösung man zunächst als Fließprobe verwendet, ist gleichgültig. Hat man festgestellt, daß es sich um eine D-Schliere handelt (siehe I. Kapitel (2) B), dann ergibt sich aus der Schattierung derselben unmittelbar, welcher von den angewendeten Stoffen rascher diffundiert.

Für Lösungen, die nur *sehr schwache* D-Schlieren geben, ist das ABBE-Refraktometer zur Kontrolle, ob der Brechungsexponent der beiden Lösungen hinreichend gleich ist ($\Delta n < 0.0002$), nicht mehr völlig ausreichend. In solchen Fällen wurde, wenn es die Natur der Lösungen erlaubte, ein weiteres Angleichen im Brechungsvermögen mit Hilfe des Zeißschen Flüssigkeitsinterferometers vorgenommen¹⁵.

5. Turbulenzphänomene:

Es wurde bereits in der II. Mitteilung erwähnt, daß bei manchen Schlierenversuchen eigenartige Turbulenzphänomene beobachtet werden konnten. Da ähnliche Erscheinungen bei den *steigenden* Schlieren der ersten Glieder der Versuchsreihe IV besonders lebhaft auftreten, sei hierüber einiges berichtet.

Wenn bei einem der bezeichneten Versuche mit *steigender* Schliere — die Methylalkohollösung L_2 ist Fließprobe — die Kapillare nicht allzu tief in die Standprobe getaucht, allenfalls die Küvette nicht senkrecht, sondern seitlich schräg ins Gesichtsfeld gestellt wird¹⁶, dann zuckt die Schliere plötzlich, an einen Pulsschlag erinnernd, zusammen. Gleichzeitig scheint im Inneren der Schliere ein ganz kleines Gasbläschen *entgegen* der Fließrichtung, bei der steigenden Schliere *auch entgegen dem Auftrieb* der Flüssigkeit, förmlich an die Ausströmöffnung der Kapillare gesaugt zu werden. Die Gasblase, die allmählich größer und größer wird, verhindert das

¹⁵ Das über die Arbeitstechnik Erforderliche wurde bereits in der mehrfach zitierten II. Mitteilung über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten gebracht.

¹⁶ Die Kapillare verläuft wie im Bild *m* der Tafel 2 der II. Mitteilung l. c.

regelmäßige Ausströmen der Fließprobe und gibt zu allerlei spiraligen Wirbeln in der Nähe der Kapillarspitze Anlaß.

Hat die Gasblase einen gewissen Umfang erreicht, dann wird sie, entweder von selbst oder durch einen Stoß an die Küvette veranlaßt, von der Ausströmöffnung fortgerissen und an die Oberfläche der Flüssigkeit getragen. Nun kann sich die Schliere wieder regelmäßig ausbilden, doch nach wenigen Sekunden beginnt mit dem erwähnten Pulsschlag das Spiel von neuem. Dies wiederholt sich nun anscheinend periodisch, solange die Schliere durch genügend Fließprobe und nicht zu sehr veränderte Standprobe bestehen kann.

Ich habe den Eindruck, daß diese Turbulenzphänomene ihren Ausgang von der Oberfläche der Standprobe nehmen. Da sie außerdem gerade bei den steigenden Schlieren so lebhaft auftreten, ist anzunehmen, daß diese Erscheinungen mit der beim Vermischen der beiden Proben erfolgenden Änderung der Oberflächenspannung und der stattfindenden Kontraktion im engsten Zusammenhang stehen. Darauf, sowie z. B. auf die in Punkt 3 β und γ dieses Kapitels behandelten Verhältnisse besonders einzugehen, würde zu weit führen. Einerseits fehlen uns in manchen Belangen die experimentellen Mittel, um die Erscheinungen quantitativ zu verfolgen, anderseits würden die in dieser Hinsicht anzustellenden Versuche allzusehr ins Gebiet der reinen Physik führen. Wir begnügten uns daher mit einer kurzen Wiedergabe der beobachteten Erscheinungen und mit entsprechenden Hinweisen.

III. KAPITEL.

1. Diskussion der D-Schlierenversuche aus der II. Mitteilung.

Wir wollen nun sehen, ob sich die in der II. Mitteilung zusammengestellten Versuche (Tabelle 19, S. 354, daselbst) über die Schlierenbildung bei gleich lichtbrechenden Flüssigkeitspaaren ebenfalls in den Rahmen der für die D-Schlieren soeben gegebenen Erklärung fügen.

a) Die zu den Versuchen verwendeten Stoffe sind in der Tat nach ganz denselben Gesichtspunkten, wie es bei den Versuchen der Zusammenstellung I und II (Alkohole und Kohlenhydrate) geschah, entsprechend der Schattierung ihrer Schlieren *in eine Reihe* zu ordnen.

Jedes Glied derselben gibt zu allen in der Reihe folgenden Stoffen, in der gleichstark lichtbrechenden wässrigen Lösung als Fließprobe verwendet, D H—D H-Schlieren, zu jedem in der Reihe vorangegangenen Stoff erhalten wir dagegen unter denselben Bedingungen H D—H D-Schlieren. Wir bekommen folgende Reihe:

KCl, NaCl-NaNO₃-Harnstoff, K₂SO₄, MgCl₂, MnSO₄, Al₂(SO₄)₃.

b) *In derselben Reihe erscheinen diese Stoffe, wenn man sie nach ihrem Diffusionsvermögen ordnet.*

KCl steht an der Spitze derselben und besitzt von den angeführten Stoffen das größte Diffusionsvermögen. Chlorkalium diffundiert rascher als Chlornatrium¹⁷.

Die Natriumchlorid-, Natriumnitrat- und die Harnstofflösung geben untereinander *kaum wahrnehmbare* Schlieren. Daraus läßt sich für die drei Stoffe annähernd dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit folgern. Dieses Ergebnis deckt sich interessanterweise völlig mit jenem der Diffusionsversuche von GRAHAM¹⁸. GRAHAM sagt auf S. 71 der zitierten Arbeit: „Harnstoff zeigte hiebei ein fast ebenso großes Diffusionsvermögen als Chlornatrium“, und später (S. 158): „NaCl scheint gleich diffusibel mit salpetersaurem Natron zu sein.“

Wenn nun nach GRAHAM Natriumchlorid mit Harnstoff und Natriumnitrat mit Natriumchlorid gleich diffusibel sind, dann ist wohl ohne weiteres einzusehen, daß Natriumnitrat und Harnstoff ebenfalls ein sehr ähnliches Diffusionsvermögen besitzen müssen, eine Tatsache, die mit dem Ergebnis unserer Schlierenbeobachtung in vollem Einklang steht. An diese drei Stoffe schließen sich mit immer kleiner werdender Diffusionsgeschwindigkeit das K_2SO_4 , $MgCl_2$, $MnSO_4$ und endlich als der von ihnen am wenigsten diffusible Stoff das $Al_2(SO_4)_3$ an.

Für die Richtigkeit unserer Deutung der D-Schlieren als Diffusionsschlieren spricht noch der Umstand, daß ebenso wie Propyl- und Isopropylalkohol auch die *stereoisomeren Weinsäuren* in gleichbrechender wässriger Lösung untereinander keine Schlieren ergeben¹⁹.

2. *Auf Grund des bisher gesammelten Materials können wir folgendes feststellen:*

a) Die verschiedenen Stoffe, die wir bei den Versuchen über D-Schlieren untereinander zum Vergleich brachten, lassen sich ausnahmslos auf Grund der Schlierenschattierung in eine Reihe einordnen.

¹⁷ L. W. OEHOLM, Z. physik. Chem. 50, 1905, S. 335; Graham, Ann. Chem. 77, 1851 S. 71 und 72.

¹⁸ GRAHAM, Ann. Chem. 77, 1851, S. 56 und 129.

¹⁹ Siehe II. Mitteilung I. c., vergleiche hiezu noch G. BRUHAT und J. TERRIEN, Chem. Centr. 1931, I, S. 2037.

b) Die nach der D-Schlierenbeobachtung aufgestellten Reihen enthalten die verwendeten Stoffe entsprechend ihrem Diffusionsvermögen zusammengestellt, wie unter anderem der Vergleich unserer Versuchsergebnisse mit den Versuchen von GRAHAM darlegt. Daraus folgt wiederum, daß:

a) jene Stoffe, für welche die Beziehung $\sqrt{M} \cdot k = \text{konst.}$ gilt, in diesen Reihen *auch nach ihrer Molekülgröße* geordnet sind,

β) Stoffe mit gleicher Diffusionsgeschwindigkeit untereinander *keine* D-Schlieren geben.

c) Die Änderung des Brechungsvermögens, durch welche die D-Schlieren hervorgerufen werden, tritt nur an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten auf *und ist eine sehr vorübergehende*, wie verschiedene Versuche lehren. Vermischt man gleichstark lichtbrechende Lösungen bekannten Brechungsvermögens, die beim *Zusammenfließen D-Schlieren ergeben* und prüft die erhaltenen Mischungen im Refraktometer, dann findet man für die Mischungen wieder annähernd *dasselbe Brechungsvermögen*, wie es die ursprünglichen Lösungen besitzen. Ein weiterer Versuch dieser Art ist der folgende. Im Zeißschen Flüssigkeitsinterferometer befindet sich in der rechten Kammerhälfte eine Glukoselösung, deren Konzentration durch den Brechungsindex $n_D^{20} = 1.3392$ gegeben ist. In der linken Kammerhälfte befindet sich eine gleichstark brechende Lösung von Raffinose. Die beiden Lösungen wurden durch tropfenweises Verdünnen der konzentrierteren Lösung auf etwa 3 T T (Trommelteile) angeglichen.

Beim Hineintropfen der Glukoselösung aus der rechten Kammerhälfte in die Raffinoselösung verschwimmen die Streifen des oberen Spektrums völlig (Inhomogenisierung). Nach kurzem Rühren der Raffinoselösung erscheinen sie jedoch fast an derselben Stelle wieder, an der sie vorher waren. Man kann diesen Versuch natürlich auch in entgegengesetzter Richtung und des öfteren mit demselben Erfolg wiederholen.

Im Gegensatz hiezu steht das Verhalten der gleichbrechenden Lösungen bekannten Brechungsvermögens von solchen Stoffen, die beim Zusammenfließen doppeltschattierte Schlieren ergeben, welche *keine* Umkehr ihrer Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe zeigen. Die entsprechenden Mischungen von solchen Lösungen weisen ein wesentlich anderes Brechungsvermögen auf als die ursprünglichen Lösungen.

d) Nach diesen Resultaten kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß unsere D-Schlieren tatsächlich im engsten Zusammenhang mit der Erscheinung der Diffusion stehen. Mit dem *Erkennen der D-Schlieren als Diffusionsschlieren* sind wir in der Lage, auf Grund der D-Schlierenschattierung einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit der verschiedenen Stoffe untereinander zu vergleichen, anderseits denken wir an die Möglichkeit, die Methode als Molekulargewichtsbestimmungsmethode für jene Fälle auszuarbeiten, für welche die Beziehung $\sqrt{M'} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ Gültigkeit hat. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie sich auch zum Studium von Assoziationen u. dgl. eignen wird. Versuche darüber sind geplant.

3. Betrachtungen über das Zustandekommen der D-Schlieren.

a) Zunächst sei daran erinnert, daß die gleichbrechenden Lösungen der untereinander verglichenen Stoffe verschiedene Konzentration und vor allem auch *verschiedenen osmotischen Druck* haben. Man kann sich nun ohneweiters vorstellen, daß an der Grenzzone der beiden gleichbrechenden Flüssigkeiten beim Ausgleich dieser Druckdifferenz (warum sollte der Ausgleich nicht erfolgen?) „Konzentrationsverschiebungen“ stattfinden, die sich natürlich durch eine Änderung des Brechungsvermögens zu erkennen geben und als D-Schlieren zu beobachten sind. Einfache Überlegungen lehren, daß es für die Schattierung unserer D-Schlieren gleichgültig ist, ob bei der statthabenden Konzentrationsverschiebung *ohne halbdurchlässige Membran* das Lösungsmittel oder der gelöste Stoff als wandernder Teil²⁰ anzunehmen ist, stets wird die osmotisch stärkere Lösung an der Grenzzone eine Konzentrationsabnahme, die Probe mit dem kleineren osmotischen Druck dagegen eine Zunahme der Konzentration erfahren. Diese Verteilung der Konzentrationszu- bzw. -abnahme auf die bestimmten Proben legt die Schattierung der Schlieren fest und fordert die Umkehrbarkeit derselben beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe. Wenn die Lösung mit stärkerem osmotischem Druck als Fließprobe Verwendung findet, dann ist demnach eine Schliere DH—DH zu erwarten, eine Forderung, die mit den Versuchen I und II völlig übereinstimmt, weil bei den dazu verwendeten Stoffen die Lösungen mit stärkerem osmotischem Druck auch die kleineren Moleküle gelöst enthalten. Ob aber die hier beobachtete Tatsache, daß bei *gleichbrechenden* Lösungen jene mit *stärkerem osmotischem Druck* auch die *kleineren* Moleküle gelöst enthalten, allgemein zutrifft, sei einstweilen dahingestellt, es würde dies auf einen engeren Zusammenhang des Brechungsvermögens mit diesen Faktoren deuten. Gleichbrechende Lösungen, die zufälligerweise auch gleichen osmotischen Druck haben, dürften nach dem Gesagten untereinander keine D-Schlieren geben, denn ohne Druckgefälle kann die besagte Konzentrationsverschie-

²⁰ Bei Gegenwart einer halbdurchlässigen Membran müßte man natürlich lediglich an ein Wandern des Lösungsmittels aus der osmotisch schwächeren in die stärkere Lösung denken.

bung nicht eintreten, wohlgemerkt unter der Annahme, daß der Unterschied des osmotischen Druckes der beiden gleichbrechenden Lösungen die eigentliche Ursache der D-Schlieren sei.

Diese Überlegungen sind aber nicht ganz zufriedenstellend, wenn man sie streng vom Standpunkt der kinetischen Molekularhypothese aus betrachtet, wonach der osmotische Druck zwar eine Folge der Diffusion, aber nicht die Ursache derselben ist. Die Diffusion erscheint als Folge der Eigenbewegung der Teilchen (Molekelbewegung), die den osmotischen Druck verursacht.

b) Wir kommen damit wieder zur ursprünglichen Auffassung zurück, nach welcher die Wirkung der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Stoffe unmittelbar als Ursache der D-Schlieren angesehen wird. Den Mechanismus dieses Vorganges haben wir bereits im zweiten Kapitel dieser Abhandlung beschrieben. Es ergibt sich daraus, daß gleichstark lichtbrechende Lösungen verschieden diffusibler Stoffe, die zufällig den gleichen osmotischen Druck aufweisen, ebenfalls D-Schlieren liefern können, was unter anderem auch nach dem „Satz von der unabhängigen Löslichkeit“ zu erwarten ist. Nur beim Zusammenfließen von *gleichbrechenden* Lösungen *gleich diffusibler* Stoffe treten keine D-Schlieren auf. Weitere Einzelheiten hierüber folgen in einer späteren Mitteilung.

Zusammenfassung.

Wenn man mittels eines Refraktometers oder eventuell eines Interferometers von zwei Stoffen verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit gleichstark lichtbrechende Lösungen herstellt und diese zusammenfließen läßt, erhält man D-Schlieren, für welche das Schlierenmikroskop als Beobachtungsinstrument zu empfehlen ist.

Die durch ihre mehrfache Schattierung und Umkehr derselben beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe charakterisierten D-Schlieren ermöglichen in kurzer Zeit, die Diffusionsgeschwindigkeit zweier Stoffe zu vergleichen, die in gleichbrechender Lösung desselben Lösungsmittels vorliegen; vorausgesetzt ist, daß die beiden gleichstark lichtbrechenden Lösungen sich nicht etwa unter zu starker Volumänderung mischen bzw. chemisch aufeinander wirken. Für das Vorhandensein solcher Störenfriede haben wir als Kriterium die Tatsache erkannt, daß die durch sie verursachten doppeltschattierten Schlieren beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe die Schattierung *nicht* umkehren.

Dort, wo die Beziehung $\sqrt{M'} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ Gültigkeit hat, eröffnet sich die Möglichkeit, das unbekannte Molekulargewicht eines Stoffes durch Vergleich mit solchen bekannter Molekular-

größe angenähert zu ermitteln (zwischen zwei Grenzwerten einzuschließen).

Enthält die Fließprobe den stärker diffusiblen Stoff (jenen mit kleinerem Molekül), dann weist die D-Schliere die Schattierung (D H—D H) auf; bei der Schattierung (H D—H D) dagegen enthält die Standprobe den Stoff größeren Diffusionsvermögens. Gleichstark lichtbrechende Lösungen gleich diffusibler Stoffe (bedeutet gleiche Molekulargröße für Stoffe, wenn die Beziehung $\sqrt{M'} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ gültig ist) ergeben keine D-Schlieren.

Unsere bisherigen Versuche erstreckten sich ausschließlich auf wässrige Lösungen, doch sind entsprechende Versuche mit anderen Lösungsmitteln geplant.

Studien zum Ramaneffekt

XIV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(Nitrokörper, Nitrate, Nitrite)

Von

A. DADIEU, F. JELE

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1931)

Einleitung.

Wir berichten im folgenden über die Ramanspektren einer Anzahl von Körpern mit NO_2 - und NO -Gruppe. Die Zahlentabellen sowie die näheren Angaben über die Aufnahmebedingungen und die Substanzen, die zum größeren Teil im Handel nicht erhältlich waren und eigens hergestellt werden mußten, wurden in den Anhang verlegt; die Numerierung dieser Tabellen ist fortlaufend im Anschluß an unsere vorhergehenden, in diesen Berichten 1929 und 1930 erschienenen 13 Mitteilungen. Die zur Untersuchung herangezogenen Substanzen waren ($\text{Ar} = \text{Aryl}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{Me} = \text{Metall}$):

$\text{Ar} \cdot \text{NO}_2$	$\text{R} \cdot \text{NO}_2$	$\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$
Phenylnitromethan	Nitroäthan	Salpetersäure
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Nitrotoluol	<i>n</i> -Nitropropan	Methylnitrat
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Nitrobenzoesäure	<i>n</i> -Nitrobutan	Äthylnitrat
<i>m</i> -, <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	<i>n</i> -Nitropentan	<i>n</i> -Propylnitrat
		<i>n</i> -Butylnitrat
	$\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$	$\text{Me} \cdot \text{NO}_2$
	Methylnitrit	Na NO_2
	Äthylnitrit	KNO_2
	<i>n</i> -Propylnitrit	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$
	<i>n</i> -Butylnitrit	$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$
	Isoamylnitrit	

Hinzuzuziehen zu den hier untersuchten Substanzen sind die teils von uns, teils von anderen Autoren gewonnenen Ramanspektren an Nitromethan (vgl. Mitteilung VII, Tabelle 95, und die zugehörige Vergleichstabelle), Nitrobenzol (vgl. Mitteilung II, Ta-

belle 25, GANESAN-VENKATESWARAN¹, FUJIOKA², REYNOLDS-WILLIAMS³), Chlor- und Bromnitrobenzol (SCISLOWSKI⁴) sowie die ausgedehnten Untersuchungen an Salpetersäure und deren Salzen. Schließlich müßten zur Vervollständigung die Aciformen $R.CH = NO.OH$ der Nitrokörper bearbeitet werden; diesbezügliche Versuche, über die getrennt berichtet werden soll, sind hier im Gange.

Von den in den Tabellen 184 bis 207 behandelten Substanzen sind unseres Wissens von anderer Seite nur Salpetersäure, Natriumnitrit und die drei stellungsisomeren Nitrotoluole untersucht worden. CARRELLI-PRINGSHEIM-ROSEN⁵ fanden in $NaNO_2$ -Lösung die Frequenzen $\Delta\nu = 696, 785, 1303$; BÄR⁶ fand in krystallinischem $NaNO_2$: $\Delta\nu = 1333$. Unsere Werte sind in allen vier gemessenen Nitriten innerhalb der Versuchsgenauigkeit als gleich anzusehen, u. zw. laut Tabelle 206: $\Delta\nu = 590$ (3 s. b.),^{*} 660 (2b), 712 (2), 816 (3b), 1220 (1), 1330 (5b). Die Unterschiede in den Angaben sind also (abgesehen von der höchsten Frequenz) beträchtlich.

Die für konzentrierte Salpetersäure bisher gefundenen Werte sind in der folgenden Vergleichstabelle zusammengestellt. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt weiter unten.

Vergleichstabelle zu Salpetersäure HNO_3 .

Autor	Lit.	%	$\Delta\nu$				
C. P. R.	5	60		642 (3)	697 (3)	961 (3)	1050 (6)
G. V.	1	65	462 (0)	638 (1)	690 (1)	951 (2)	1045 (5)
R a o	13	65		638	685	957	1046
K.	14			618	669	937	1034
W.	15			642	697	961	1048
S. M. A.	9				699		1050
D. J. K.		65	446 (1)	635 (3)	686 (4)	949 (4b.)	1038 (8)
C. R. R.	5	60		1307 (9)			
G. V.	1	65	1130 (0)	1305 (4)			
R a o	13	65	1110	1299			
K.	14			1293			
W.	15			1311			
S. M. A.	9						
D. J. K.		65		1302 (6 b.)	1444 ($1\frac{1}{2}$ s. b.)	1625 ($1\frac{1}{2}$)	1668 (1)

¹ A. S. GANESAN, S. VENKATESWARAN, Ind. Journ. of Physik. 4, 1929, S. 196.

² J. FUJIOKA, Sc. Jap. Inst. Physik Chem. Res. Tokyo 11, 1929, S. 205.

³ N. B. REYNOLDS, J. W. WILLIAMS, Journ. Frankl. Inst. 210, 1930, S. 41.

⁴ Sz. SCISLOWSKI, C. R. Soc. Pol. de phys. 5, 1931, S. 267.

⁵ A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM, B. ROSEN, Ztschr. Physik 51, 1928, S. 511.

⁶ R. BÄR, Nature 124, 1929, S. 692.

Die Nitrotoluole wurden von GANESAN-VENKATESWARAN¹, REYNOLDS-WILLIAMS³ und MLODZIANOWSKA⁷ bearbeitet; die folgende Vergleichstabelle stellt unsere (DADIEU, JELE und KOHLRAUSCH) Ergebnisse denen der früheren Beobachter (GANESAN-VENKATESWARAN, REYNOLDS-WILLIAMS, MLODZIANOWSKA) gegenüber. GANESAN und VENKATESWARAN erhielten nur beim *o*-Produkt ein vollständiges Spektrum, beim *m*- und *p*-Produkt nur die Linien mit $\Delta\nu = 1326$, bzw. $\Delta\nu = 1335$ und 1590 cm^{-1} . REYNOLDS und WILLIAMS geben ihre Resultate nur in graphischer Darstellung, so daß über

Vergleichstabelle für Nitrotoluol.

<i>o</i> -Nitrotoluol				<i>m</i> -Nitrotoluol			<i>p</i> -Nitrotoluol		
G., V.	R., W.	ML.	D., J., K.	R., W.	ML.	D., J., K.	R., W.	ML.	D., J., K.
—	—	159(2)	150(6)	—	162(1)	174(4)	210	—	(226)($\frac{1}{2}$)
—	220	232(2)	237(4)	210	230(2)	225(4)	290	—	—
—	—	—	(293)(3b.)	290	—	—	360	—	(362)(3)
—	—	—	(389)(3b.)	360	363(5)	354(3)	420	—	—
—	475	—	(476)(2)	420	404(1)	396($\frac{1}{2}$)	500	—	(537)(1)
—	545	562(2)	(546)(4)	500	511(3)	506(4)	600	—	590($\frac{1}{2}$)
—	—	—	(571)(4)	600	—	—	—	633(2)	638(3)
—	685	680(1)	659($\frac{1}{2}$)	670	679(1)	673(3)	670	683(1)	—
—	725	744(1)	746(0)	730	—	—	730	—	—
(789)(1)	785	794(5)	794(5)	790	794(5)	798(6)	790	811(1)	785($\frac{1}{2}$)
—	855	860(4)	(854)(1)	860	—	—	860	860(4)	860(4)
—	—	*1002(1)	—	—	*912(1)	—	1000	—	—
(1041)(2)	1025	1052(5)	1049(5)	1000	1002(4)	998(6)	1090	1103(6)	1108(3)
—	—	1088(3)	1080(2)	1090	1103(4)	1091(5)	—	1181(1)	(1172)($\frac{1}{2}$)
—	—	1159(3)	(1151)(2b.)	—	1165(2)	(1156)(3)	1210	1202(3)	(1208)(3)
1189(1)	1190	1202(4)	1200(4)	1210	1219(4)	1210(6)	1290	*1288(1)	—
—	1260	—	—	1290	*1289(2)	—	1330	1331(6)	1340(20)
1338(7)	1330	1333(8)	1342(10)	1330	1331(7)	1343(20)	1430	1421(2)	(1416)($\frac{1}{2}$)
—	—	1390(2)	(1409)($\frac{1}{2}$)	1430	1465(2)	(1459)(2)	1480	1505(2)	(1493)(2)
—	—	1423(1)	—	1480	—	—	1520	1524(2)	(1519)($\frac{1}{2}$)
1474(0)	1500	*1485(1)	—	1520	1526(4)	(1523)(4)	1580	1583(5)	1594(6)
—	1510	1524(2)	(1519)(3)	1580	1583(6)	1579(6)	—	*1705(6)	—
1581(2)	1575	1583(5)	1576(5)	—	1624(2)	(1618)(0)	2920	—	(2931)(1)
—	—	1624(2)	(1605)(1)	—	*1745(1)	—	3060	—	(3048)(2)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	(3080)($\frac{1}{2}$)
2953(1)	2920	—	(2937)($\frac{1}{2}$)	2920	—	(2925)(2)	—	—	—
—	—	—	(3047)(2)	3060	—	(3043)(2)	—	—	—
3087(1)	—	—	—	—	—	(3073)(2)	—	—	—

⁷ H. MLODZIANOWSKA, Ztschr. Physik 65, 1930, S. 124.

den Zuordnungsvorgang nichts zu entnehmen ist; die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte sind, so gut dies möglich ist, aus der Zeichnung abgelesen. Die Übereinstimmung ist keine vollkommene; in einigen Fällen, z. B. bei den mit Stern bezeichneten Angaben von MŁODZIANOWSKA, läßt sich die Unstimmigkeit auf eine (unserer Meinung nach) fehlerhafte Zuordnung zurückführen. In anderen Fällen aber (mit Ring bezeichnet) fehlen die der Zuordnung zugrunde liegenden Streulinien in unseren Aufnahmen, die aber — soweit sich dies einigermaßen beurteilen läßt — eher besser durchexponiert zu sein scheinen als bei MŁODZIANOWSKA; besonders auffällig in dieser Hinsicht ist das Fehlen der von MŁODZIANOWSKA mit der Intensität 6 eingeschätzten Linie $21240 = \text{Hg}-1705$ in *p*-Nitrotoluol.

Diskussion der Ergebnisse.

In den Fig. 1 und 2 sind die für die folgende Diskussion benötigten Ramanspektren graphisch dargestellt; in Abweichung von unserer früheren Darstellungsweise ist erstens zur Raumersparnis das in den Spektren unbesetzte Frequenzgebiet von 1800 bis 2800 cm^{-1} weggelassen. Zweitens wurden Intensitäten, die merklich größer als 5 (10 mm Linienhöhe in der Zeichnung) eingeschätzt wurden, durch Verstärken der ganzen Linie angedeutet, während eine Verstärkung nur des Linienfußes Unschärfe und Breite der Streulinie anzeigen soll. Fig. 1 vereinigt die Spektren der bisher bekannten aromatischen, Fig. 2 die der aliphatischen Körper mit NO_2 - oder NO -Gruppe. Zur Ergänzung sind noch die Spektren von Me.NO_2 , HNO_3 und des NO_3 -Ions, wie es an einer größeren Zahl von Salzen in Lösung gemessen wurde (vgl. z. B. RAMASWAMY⁸), beigelegt; die gestrichelte Linie in Spektrum Nr. 34 von Fig. 2 gibt die ungefähre Lage der vierten zur NO_3 -Gruppe gehörigen Frequenz an, die wohl in ultraroter Absorption, aber nicht im Ramanspektrum beobachtet wurde (vgl. SCHAEFER, MATOSSI, ADERHOLD⁹).

Anläßlich der in Fig. 1 zusammengestellten Spektren zweifach substituierter Benzole sei wieder auf die merkwürdige Abhängigkeit der für den Kern charakteristischen Frequenz $\Delta\nu = 1000$ von der Stellung der Substituenten aufmerksam gemacht. Sie ist unverändert und kräftig in den Metaderivaten; sie fehlt, bzw. sie ist nach

⁸ C. RAMASWAMY, Ind. Journ. of Phys. 5, 1930, S. 193.

⁹ CL. SCHAEFER, F. MATOSSI, H. ADERHOLD, Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 581; Ztschr. Physik 65, 1930, S. 289.

ungefähr 1040 verschoben in den Orthoderivaten und sie fehlt vollkommen in den Paraderivaten. Dieses Verschwinden der Linie bei symmetrischer Substitution ist bezeichnend für die Schwingungsform, um die es sich dabei handeln muß. BHAGAVANTAM¹⁰ hat darauf verwiesen, daß diese in Benzol selbst und in den Monoderivaten so kräftig vertretene Streulinie im ultraroten Absorptionsspektrum fehlt, daß diese Schwingung also offenbar optisch inaktiv, demnach räumlich symmetrisch ist; nicht nur der Massenschwerpunkt, sondern auch die relative Entfernung der „elektrischen Schwerpunkte“ aller positiven und negativen Ladungen bleibt bei der Schwingung unverändert. Eine solche Schwingung wird offenbar nicht gestört, wenn nur eines der sechs C-Atome belastet (Monosubstitution) oder gar festgehalten wird; an dieser Stelle wird sich einer der Schwingungsknoten ausbilden. Wenn die Belastung des C-Atoms Nr. 3 (Metastellung bei Bisubstitution) die Schwingung ebenfalls ungehin-



dert bestehen läßt, so bedeutet dies, daß sich auch an der Stelle 3 und aus Symmetriegründen daher auch an der Stelle 5 ein Knoten ausgebildet haben muß. Dann müssen aber die Stellen 2, 4, 6, Stellen größter Elongation, Schwingungsbäuche sein, deren Belastung die Schwingung unterbindet. Daher verschwindet $\Delta\nu = 1000$ für Bisubstitution in Parastellung, daher bleibt $\Delta\nu = 1000$ bestehen bei dreifacher Substitution in 1-, 3-, 5-Stellung (Beispiel Mesitylen, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM¹¹). Unklar bleibt dann nur das Verhalten bei Bisubstitution in Orthostellung; aber vielleicht gehört die Frequenz $\Delta\nu = 1040$ zu einer ganz anderen Schwingungsform, z. B. einer solchen, bei der 1, 2, 4, 5 festgehalten werden können und nur 3 und 6 schwingen.

Zum eigentlichen Thema dieser Arbeit, dem Verhalten der NO_2 - und NO -Gruppen im Ramanspektrum, übergehend, lassen sich folgende Feststellungen machen: Die Einführung der Nitrogruppe in Benzol bewirkt (vgl. Nr. 1 und 2) das Auftreten mehrerer neuer Linien, von denen die Frequenzen $\Delta\nu = 1340$ und 1520 dadurch ausgezeichnet sind, daß sie in nahezu allen analogen Benzolderi-

¹⁰ S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. of. Phys. 5, 1930, S. 615.

¹¹ S. VENKATESWARAN, S. BHAGAVANTAM, Proc. Roy. Soc. Lond. 128, 1930, S. 252.

vaten wieder vorkommen. Die stärkere Linie 1340 fehlt nur in Nr. 15 und 17, doch sind die Aufnahmen Nr. 12 bis 17 sicher unvollständig. Die zweite Linie 1520 scheint bei Parasubstitution merklich geschwächt zu sein, bzw. zu fehlen.

In den aliphatischen Nitrokörpern Nr. 18 bis 22 wird man etwas höhere Werte zu erwarten haben, denn wie Beispiel Nr. 3 im Vergleich zu Nr. 2 zeigt, werden die Frequenzen höher, wenn NO_2 durch eine Methylengruppe vom Kern getrennt wird. In der Tat sind die Mittelwerte aus Nr. 18 bis 22: $\Delta\nu = 1380$ (8) und 1560 (5), wobei die geklammerten Ziffern das ungefähre Intensitätsverhältnis angeben. Die Frequenzen liegen links und rechts von der zur CH_2 -Gruppe gehörigen Linie mit $\Delta\nu = 1440$; 1380 ist im Methyl- und Äthylderivat merkwürdigerweise doppelt, wenn die Nachbarlinie zur NO_2 -Gruppe gehört. Auffallend sind ferner in den Spektren dieser Körperklasse die regelmäßigen Linien bei $900, 600, 480 \text{ cm}^{-1}$; ob diese Linien etwas mit der NO_2 -Gruppe zu tun haben — bei der dreiatomigen NO_2 -Gruppe sind zwei hohe Frequenzen zu erwarten und eine tiefe —, läßt sich deshalb nicht bestimmt angeben, weil bei den aromatischen Körpern keine analog beständigen Linien aufzeigbar sind.

Geht man weiter zu den organischen Nitraten Nr. 23 bis 26, so sieht man sofort, daß auch diese links und rechts neben $\Delta\nu = 1440$ je eine kräftige Linie aufweisen, und zwar mit (im Mittel) $\Delta\nu = 1274$ (8) und $\Delta\nu = 1627$ (4). Ferner kräftige und konstante Linien bei $\Delta\nu = 860$ und 580 ; die Linie mit $\Delta\nu = 480$ fehlt hier.

Zum Unterschiede von den Nitraten besitzen die Nitrite Nr. 27 bis 31 im allgemeinen nur eine kräftige hohe Frequenz, im Mittel bei 1635 ; die Linien bei 880 und 480 fehlen, dagegen ist die Linie bei 600 wieder durch Intensität und Konstanz ausgezeichnet. Eigentümlich ist das Verhalten des Methylderivats, in dem sowohl die Linie bei 600 als bei 1600 verdoppelt ist. Auch im Butyl- und Isoamylnitrit (Tab. 204 und 205) könnte man die Linien $\nu'_1 = 21350$ und 21345 als von Hg-e erregt auffassen und erhielte $\Delta\nu = 1588$, bzw. $\Delta\nu = 1593$; jedoch liegen in diesen beiden Fällen die Intensitätsverhältnisse nicht so, daß ein Zwang zu solcher Zuordnung besteht, während im Methylnitrit eine andere Zuordnung als die angegebene kaum möglich erscheint. Eine Erklärung für das Zustandekommen der hohen Doppelfrequenz gerade nur im Methylderivat können wir nicht geben; chemische Verunreinigung, Umlagerung oder dergleichen halten wir für ausgeschlossen.

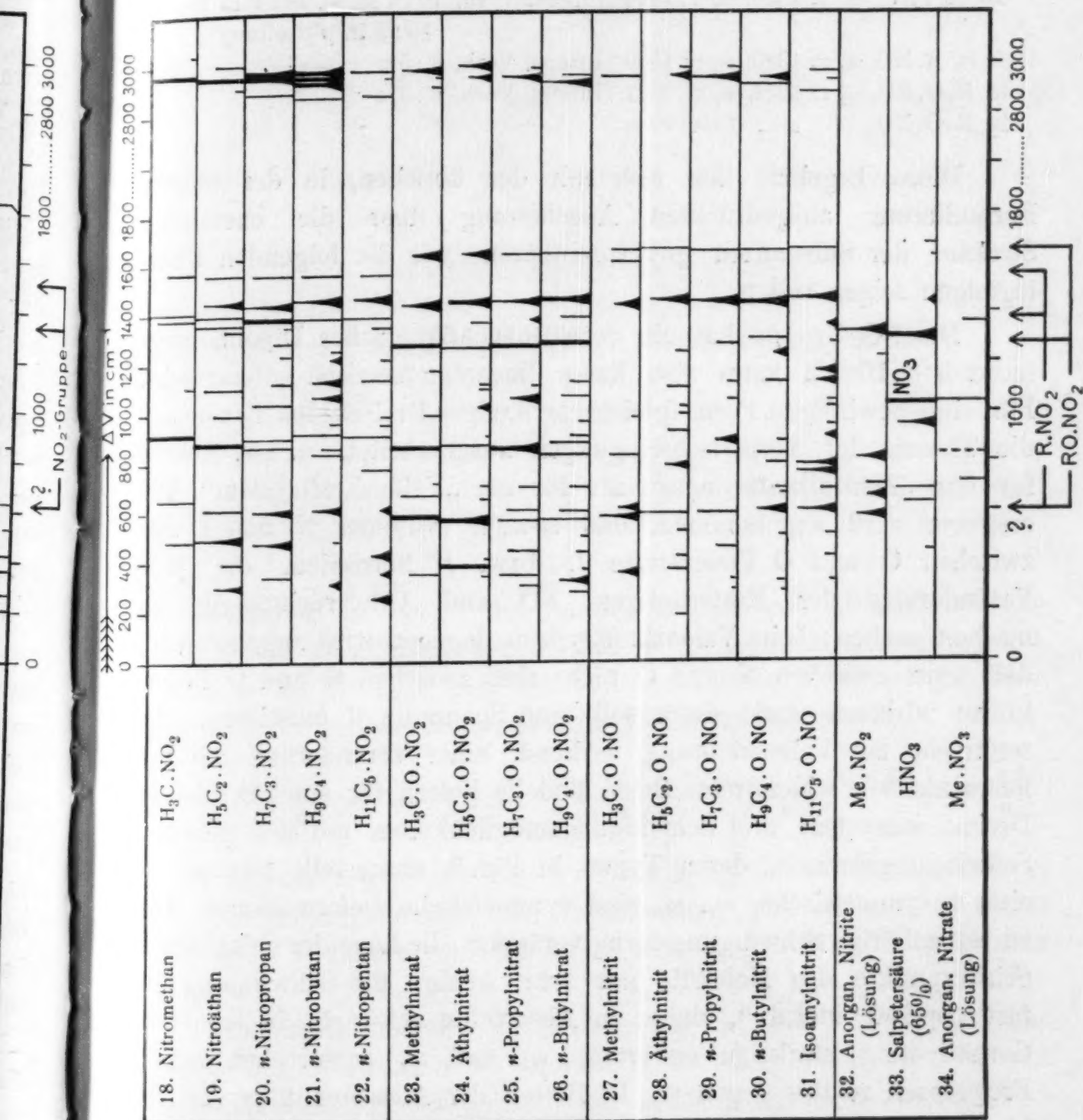


Fig. 2.

Aliphatische Nitrokörper, Nitrate, Nitrite, Salpetersäure.

Sieht man von dieser Unsicherheit ab, so ist in betreff der höheren Frequenzen der folgende Befund bezüglich der zur NO_2 -, bzw. NO -Gruppe gehörigen inneren Schwingungen wohl gesichert:

In $\text{Ar} \cdot \text{NO}_2$ $\omega_2 = 1340$, $\omega_1 = 1520$ (Intens. Verh. 10 : 4 in *o*-, 10 : 4 in *m*-,
10 : 2 in *p*-Stellung);

in $\text{R} \cdot \text{NO}_2$ $\omega_2 = 1380$, $\omega_1 = 1560$ (Intens. Verh. 8 : 5);

in $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ $\omega_2 = 1274$, $\omega_1 = 1627$ (Intens. Verh. 8 : 4);

in $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ $\omega = 1640$.

Dieses Ergebnis läßt sich mit der üblichen, in der obigen Formulierung ausgedrückten Anschauung über die chemische Struktur der Substanzen gut vereinbaren, wie die folgenden Überlegungen zeigen sollen.

Die NO_2 -Gruppe hat ein verhältnismäßig großes Dipolmoment (etwa $3 \cdot 8 \cdot 10^{-18}$), kann also kaum linearsymmetrisch gebaut sein. Für eine gewinkelte Form (gleichschenkeliges Dreieck) hat BJERRUM¹² die Theorie der Normalschwingungen ausgearbeitet, u. zw. sowohl für ein „Zentralkraftsystem“ als für ein „Valenzkraftsystem“. Bei ersterem wird angenommen, daß sowohl zwischen N und O als zwischen O und O Federkräfte f , bzw. f' herrschen, die jede Veränderung der Entfernungen $\overline{\text{NO}}$ und $\overline{\text{OO}}$ rückgängig zu machen suchen; beim Valenzkraftsystem dagegen wird angenommen, daß zwar zwischen N und O nicht aber zwischen O und O Federkräfte wirksam sind; dafür soll eine Spannung d existieren, die, senkrecht zur Valenzrichtung wirkend, einer Veränderung des Valenzwinkels α widerstrebt. Beide Modelle liefern für ein gewinkeltes Dreimassensystem drei Schwingungsmöglichkeiten mit den gleichen Schwingungsformen, deren Typus in Fig. 3 dargestellt ist; ω_1 ist eine unsymmetrische, ω_2 , ω_3 sind symmetrische Deformationen. Die zu ω_2 gehörige Schwingungsform verändert die Lage der elektrischen Schwerpunkte des Moleküls nur sehr wenig; die Schwingung ist fast „optisch inaktiv“, daher in Absorption schwach, in Kombinationsstreuung stark zu erwarten. ω_1 und ω_2 entsprechen hohen Frequenzen relativ gegen ω_3 . In Betreff der Aussagen über die Abhängigkeit der Frequenzhöhe von den Massen und der Kraft- und Raumkonfiguration kommt man mit dem Valenzkraftsystem sowohl als mit dem Zentralkraftsystem zu nahe den gleichen Ergebnissen in bezug auf ω_1 und ω_2 ; bezüglich ω_3 ist dies nicht mehr der Fall.

Speziell beim Valenzkraftsystem vereinfachen sich die von BJERRUM angegebenen und zur Ausrechnung recht unbequemen

¹² N. BJERRUM, Verh. d. D. phys. Ges. 16, 1914, S. 737.

Formeln ziemlich weitgehend für den Fall, als $\frac{m^2}{M(M+2m)}$ klein gegen eins ist. (Für NO_2 ist dieser Ausdruck gleich 0·4, so daß die

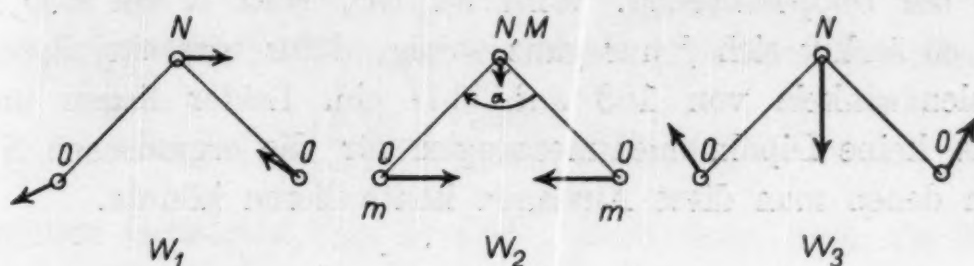


Fig. 3.

Schwingungsformen der NO_2 -Gruppe.

Näherung schon etwas fehlerhaft ist.) Und zwar ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} n_1^2 &= \frac{f}{m} \left(\frac{M+2m}{M} - \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) \\ n_2^2 &= \frac{f}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) \\ n_3^2 &= \frac{d}{m} \left(\frac{M+2m}{M} - \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{mit} \\ n^2 &= \frac{4\pi^2 c^2}{L} \omega^2 = 5 \cdot 863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2, \end{aligned}$$

wobei die ω in cm^{-1} , die Massen in relativen Atomgewichtseinheiten, die Direktionskräfte f und d in Dyn/cm gemessen sind. Sind die ω , bzw. n gegeben und bestimmten Schwingungsformen zugeordnet, so berechnet man die Molekülkonstanten aus:

$$f = \frac{mM}{2(m+M)} (n_1^2 + n_2^2); \cos^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2m} \frac{n_2^2 (M+2m) - n_1^2 M}{n_1^2 + n_2^2}; d = f \frac{n_3^2}{n_1^2}.$$

Daraus folgt, daß bei der Zuordnung der beobachteten ω zu den Schwingungsformen eine Vertauschung von n_1 und n_2 nichts am Wert f ändert und an Stelle von α den Wert $\alpha' = 180 - \alpha$ liefert.

Da nach obigem die Schwingung ω_2 die intensivste Linie geben soll, wird man so zuordnen, wie dies weiter oben bei der Zusammenstellung der Zahldaten schon vorgehend durchgeführt wurde. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{für } \text{R. NO}_2 : \omega_1 &= 1560, \omega_2 = 1380; f = 9 \cdot 48 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}; \alpha = 103^\circ \\ \text{,, } \text{R. O. NO}_2 : \omega_1 &= 1627, \omega_2 = 1274; f = 9 \cdot 33 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}; \alpha = 116^\circ 40' \\ \text{,, } \text{R. O. NO} : \omega &= 1640 \quad f = 11 \cdot 8 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm.} \end{aligned}$$

Diese Zahlen erscheinen durchaus plausibel: In RO.NO hat f für die Doppelbindung $\text{N}=\text{O}$ einen Wert, der in den Rahmen der sonstigen Erfahrungen paßt ($f = 9 \cdot 36$ für die $\text{C}=\text{C}$ -, $f = 11 \cdot 9$

für die $C=O$ -Doppelbindung); auch die f -Werte in $N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$, die erwartungsgemäß etwas kleiner sind, liegen noch innerhalb des Bereiches der Doppelbindung. Wird an NO_2 statt R ein R.O angehängt, so ändert sich f nur ganz wenig, dafür tritt eine Spreizung des Valenzwinkels von 103 auf 117° ein. Leider liegen unseres Wissens keine Dipolmomentmessungen für die organischen Nitrate vor, an denen man diese Aussagen kontrollieren könnte.

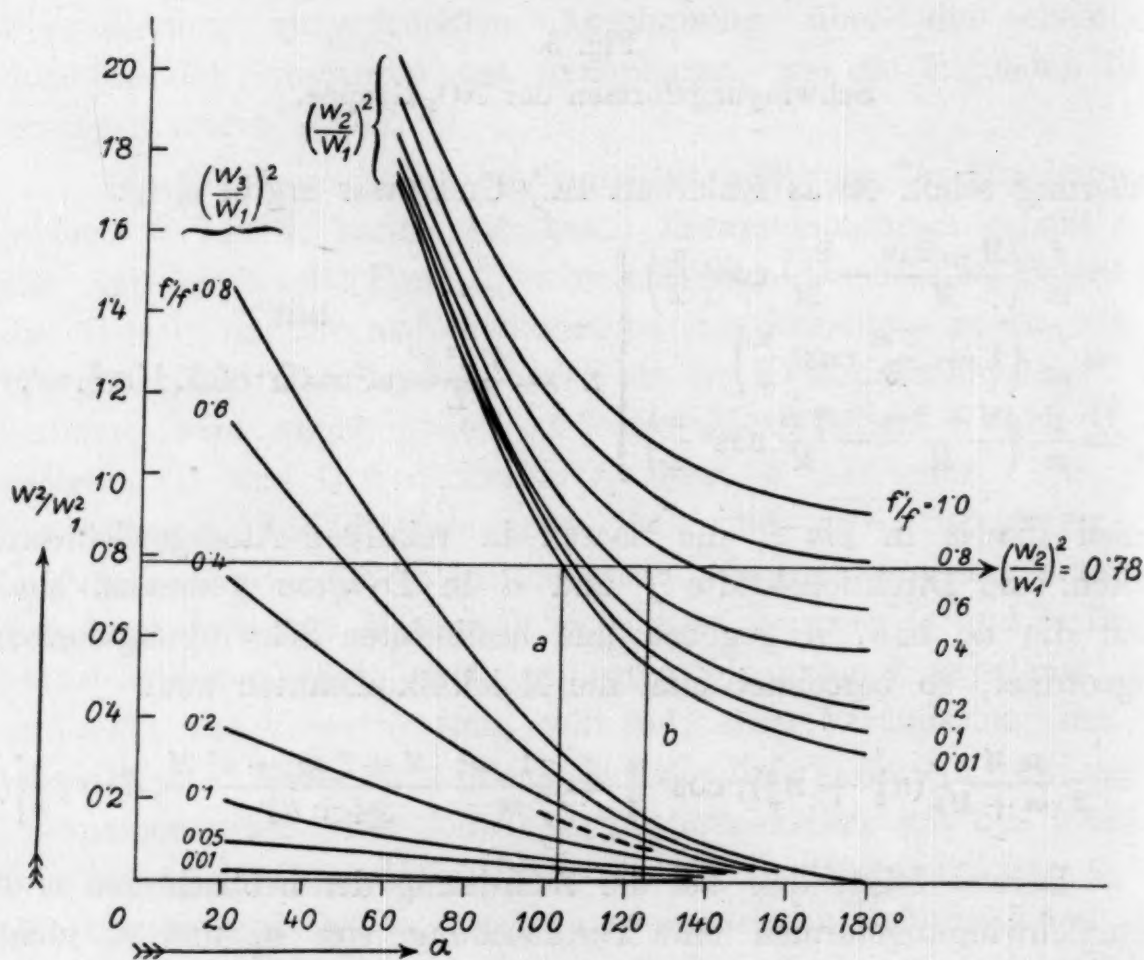


Fig. 4.

Frequenzverhältnisse im Zentralkraftsystem.

Rechnet man mit den Voraussetzungen für ein Zentralkraftsystem, so erhält man nach BJERRUM das folgende Formelsystem:

$$n_1^2 = \frac{f}{m} \left(\frac{M+2m}{M} - \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$n_2^2 n_3^2 = 2 \frac{f'}{m} \cdot \frac{f}{m} \frac{M+2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2}$$

$$n_2^2 + n_3^2 = 2 \frac{f'}{m} + \frac{f}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right)$$

Zur Anwendung auf das vorliegende Problem, bei dem nur ω_1 und ω_2 , nicht aber ω_3 bekannt sind, wurde $\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2$, bzw. $\left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)^2$ als Funktion von $\frac{f'}{f}$ und α berechnet und in Fig. 4 graphisch dargestellt. Für das experimentell gefundene Verhältnis

$$\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 = \left(\frac{1380}{1560}\right)^2 = 0.78$$

(horizontale Gerade in Fig. 4) folgt: Beschränkt man die Möglichkeiten auf Werte $\frac{f'}{f} < 0.5$ — f' muß klein gegen f sein, wenn man nicht mit aller chemischen Erfahrung in Widerspruch geraten will — so ist nur der zwischen den Vertikalen a und b eingeschlossene Winkelbereich $102^\circ < \alpha < 124^\circ$ möglich; daher muß f zwischen 9.6 und $7.6 \cdot 10^5$ Dyn/cm liegen. Und für die dritte Frequenz folgt, daß $\frac{\omega_3^2}{\omega_1^2}$ kleiner als 0.15 , daher ω_3 kleiner als 600 cm^{-1} sein muß. Speziell für den durch die frühere Berechnung nach dem Valenzkraftsystem nahegelegten Wert $\alpha = 103^\circ$ folgt: $f = 9.5 \cdot 10^5$, $f' \simeq 0.01 f$, $\omega_3 \simeq 600$. Ob man aber die in R.NO₂ und R.O.NO₂ (Fig. 2) bei 600 cm^{-1} beobachtete Frequenz wirklich mit ω_3 identifizieren darf, ist fraglich; denn erstens ist sie für eine solche Deformationsschwingung unerwartet stark, zweitens ist sie in den aromatischen Nitrokörpern (Fig. 1), wenn überhaupt vorhanden — auch der Benzolkern liefert eine Linie um 600 —, viel weniger lagenkonstant, und drittens ist diese Linie auch in den R.O.NO-Produkten vorhanden. Abgesehen von den unsicheren Folgerungen für ω_3 kommt man aber, wie schon früher erwähnt, bezüglich der Molekülkonstanten f und α zu wesentlich den gleichen Ergebnissen, ob man mit dem Valenzkraft- oder dem Zentralkraftsystem rechnet. Ergebnisse, die wohl als Bestätigung der Annahme über die Strukturen: Nitrokörper \sim R.NO₂, organisches Nitrat, bzw. salpetersaurer Ester \sim R.O.NO₂, organisches Nitrit, bzw. salpetrigsaurer Ester \sim R.O.NO, angesehen werden können.

Wir hatten gehofft, durch diese Versuche einen Beitrag zur Aufklärung des Salpetersäureproblems gewinnen zu können; doch sind unsere diesbezüglichen Ergebnisse noch als vorläufige zu werten und bedürfen der Ergänzung. Versuche von HANTZSCH, SCHAEFER, HALBAN (vgl. z. B. den Bericht von LEY in Handb. d. Phys., XXI., p. 78 ff.) haben gezeigt, daß sich die ultravioletten Absorptionskurven der wässrigen Salpetersäure mit abnehmender Konzentration immer mehr dem Absorptionstypus der anorganischen Nitrate Me.NO₃,

mit zunehmender Konzentration dem Typus der organischen Nitrate $\text{RO} \cdot \text{NO}_2$ nähern. HANTZSCH schließt aus derartigen Versuchen, daß auch die reine Salpetersäure ein Gemisch aus zwei Molekülarten sei und aus einer esterähnlichen Pseudosäure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ und aus einem salzähnlichen Molekül $\text{H} \cdot \text{NO}_3$ [bzw. aus einer Nitroniumverbindung $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{OH})_3$] bestünde.

In der Tat stimmen die zwei stärksten Linien des Ramanpektrums von 65 prozentiger Salpetersäure (vgl. Nr. 32, 33, 34 der Fig. 2) überein einerseits mit der stärksten Linie (1050) der anorganischen Nitrate (NO_3 -Ion), anderseits mit der stärksten Linie (1320) der anorganischen Nitrite (NO_2 -Ion); es ist, worauf wir schon vor längerer Zeit (Mitteilung II) verwiesen hatten, naheliegend, hierin eine Bestätigung der HANTZSCH'SCHEN Annahme von der Existenz zweier Molekülsorten mindestens in 65 prozentiger Säure zu erblicken. Ferner haben eingehende Versuche von RAO¹³, KINSEY¹⁴ und WOODWARD¹⁵ gezeigt, daß von den stärkeren Linien der Salpetersäure:

$$a = 635 (3), b = 686 (4), c = 949 (4b), d = 1038 (8), e = 1302 (6b)$$

die Frequenzen a , b , c , e bei fortschreitender Verdünnung schnell an Intensität abnehmen und daher zum undissoziierten HNO_3 -Molekül gehören müssen; während $d = 1038$ dem NO_3 -Ion zuzuordnen ist, da die Intensität dieser Linie, ausgehend von 65% Konzentration, bei Verdünnung erst zunimmt und dann ebenfalls abnimmt, entsprechend dem Gange der durch Dissoziation und Verdünnung bestimmten Ionenkonzentration.

Daß das HNO_3 -Spektrum nach Entfernung der als zum NO_3 -Ion gehörig erkannten Linie $d = 1038$ dem Spektrum eines Moleküls von der Pseudosäureform $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ entspricht, soll nun durch die folgende Parallele wahrscheinlich gemacht werden: $(\text{HO}) \cdot (\text{NO}_2)$ ist ebenso aus zwei Gruppen aufgebaut wie $(\text{H}_3\text{C}) \cdot (\text{NO}_2)$, muß also dessen Spektraltypus haben, wenn folgende Unterschiede berücksichtigt werden: es müssen die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe (um 3000 und 1400) weggelassen werden und es müssen die inneren Schwingungen der NO_2 -Gruppe auf jene Werte geändert

¹³ R. RAO, Nature 124, 1929, S. 762; Proc. Roy. Soc. London 127, 1930, S. 279, 130, 1931, S. 489; Proc. Amsterdam 33, 1930, S. 632.

¹⁴ E. L. KINSEY, Physical Rev. 35, 1930, S. 284.

¹⁵ L. A. WOODWARD, Nature, 126, 1930, S. 58; Physikal. Ztschr. 32, 1931, S. 212.

werden, die sie besitzen, wenn NO_2 , wie in den organischen Nitraten, an O gebunden ist. Die zu vergleichenden Zahlen wären dann:

$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$ -Spektrum:

$\Delta\nu = 485 (3), 655 (4), 920 (10), 1105 (1), 1280 (10), 1625 (3)$

$\text{OH} \cdot \text{NO}_2$ -Spektrum:

$\Delta\nu = 454 (1), 635 (3), 686 (4), 949 (4b), 1120 (1), 1302 (6b), 1625 (1/2), 1668 (1).$

Diese deutliche Ähnlichkeit der Spektraltypen spricht sehr für die Ähnlichkeit der Molekültypen, also für die Pseudosäurenform $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$.

Unklar bleibt nur noch: Erstens die Aufspaltung der Linie um 650, zweitens die Aufspaltung der Linie um 1640, drittens die Linie um 1440. Bezüglich dieser neuen Linien sei hinzugefügt: 1625 und 1668 liegen an jener Stelle des Streuspektrums, wo sich bei ungefiltertem Erregerlicht die von $\text{Hg-}k$ erregte H_2O -Bande ausbildet; sie dürfen daher überhaupt nur, so wie hier, bei gefilterter Erregung und Überexposition wahrnehmbar sein und haben zum Unterschied von der H_2O -Bande deutlich linienhafte Struktur. Viel weniger gut definiert ist die sehr breite, diffuse, schwache, wie eine Doppelbande aussehende Linie bei 1440. Unklar bleibt endlich, daß die inneren Schwingungen der NO_2 -Gruppe im Ester $\text{RO} \cdot \text{NO}_2$ an derselben Stelle liegen wie in der Säure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$, während nach den sonstigen bisherigen Erfahrungen im letzteren Falle meist eine deutliche Erniedrigung eintritt.

Es ergäbe sich somit die folgende Zuordnung: Im HNO_3 -Spektrum entspricht $d = 1038$ der optisch weniger aktiven inneren Schwingung der NO_3 -Gruppe des Ions. $e = 1302$ und $1625, 1668$ entsprechen den inneren Schwingungen ω_2 und ω_1 der NO_2 -Gruppe in der Pseudosäure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$. $c = 949$ entspricht der äußeren Schwingung $(\text{OH}) \longleftrightarrow (\text{NO}_2)$: und vielleicht entspricht eine der Frequenzen a oder b der inneren Schwingung ω_3 .

Wie die Verhältnisse in reiner Säure liegen, läßt sich aus den bisherigen Ramanaufnahmen nicht extrapolieren; dazu sind Aufnahmen an noch höheren Konzentrationen durchzuführen. Wir hoffen, die noch bestehenden Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit stärker konzentrierter Säure auftreten, überwinden und bald über diesbezügliche Ergebnisse berichten zu können.

Viel schwerer verständlich ist das an den anorganischen Nitriten erhaltene Resultat. Erstens weiß man nicht, ob NO_2 überhaupt noch

gewinkelt ist. Wenn ja, wird vermutlich die starke Linie bei 1320 wieder mit ω_2 zu identifizieren sein, während ω_1 zu schwach ist, um bemerkt zu werden. Überdies ist aber nur mehr eine Linie, etwa die bei 600 noch als ω_3 erklärbar; das Vorhandensein der übrigen Linien führt zwangsläufig auf die Annahme noch anderer Molekülformen (hydratisierte Ionen?), ohne daß Näheres über sie angegeben werden kann.

Wir benützen gern die Gelegenheit, um der Firma Schering-Kahlbaum (Berlin) für ihr großes Entgegenkommen bei der Bereitstellung vieler Substanzen unseren besten Dank auszusprechen.

A n h a n g.

In der auf die Tabellen 184 bis 207 bezüglichen Legende sind folgende Abkürzungen verwendet: Tab = Nummer der zugehörigen Tabelle; Herk = Herkunft; V = Vorbehandlung des Präparates vor der Aufnahme; Pl.-Nr. = Plattennummer, F = Filter (Chinosolfilter, zur Entfernung des violetten Spektralteiles; nur die Hg-Linien *g*, *f*, *e*, *c*, wirken erregend); ϑ , *Sp*, *t* = Celsiustemperatur, Spaltbreite (in Millimetern), Expositionsdauer in Stunden bei der Aufnahme; U, Str.-Sp. = Beschaffenheit von kontinuierlichem Untergrund und allgemeiner Charakter des Streuspektrums; *n* = Zahl der Streulinien auf der Platte, daneben in Klammer die Zahl der nicht zugeordneten Linien.

Nitroäthan $\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{NO}_2$ (Tab 184). Herk: hergestellt aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{AgNO}_2$; Pl.-Nr. 361: F, $\vartheta = 20^\circ$, *Sp* = 0·07, *t* = 9; U = mittel. Pl.-Nr. 362: ohne F, $\vartheta = 20^\circ$, *Sp* = 0·07, *t* = 8, U = stark, *n* = 42 (1) (Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben, sind in den Tabellen mit einem Stern bezeichnet).

n-Nitropropan $\text{H}_7\text{C}_3\cdot\text{NO}_2$ (Tab 185). Herk: Herstellung aus $\text{C}_3\text{H}_7\text{J} + \text{AgNO}_2$, hierauf dreimal fraktioniert. Pl.-Nr. 382: F, $\vartheta = 20^\circ$, *Sp* = 0·08, *t* = 12, U = mittel; Pl.-Nr. 383: ohne F, $\vartheta = 20^\circ$, *Sp* = 0·08, *t* = 8, U = stark, *n* = 38 (1). Die Linie $\nu'_1 = 21823$, die bei Filterung nicht verschwindet, sondern nur merklich schwächer wird, muß doppelten Ursprung haben (daher doppelte Zuordnung).

n-Nitrobutan $\text{H}_9\text{C}_4\cdot\text{NO}_2$ (Tab 186). Herk: Herstellung nach ZÜBLIN (Ber. 10, 2083) aus $\text{C}_4\text{H}_9\text{J} + \text{AgNO}_2$; hierauf dreimal fraktioniert, zweimal gewöhnlich destilliert; *Kp* = 148 bis 149°. Pl.-Nr. 375: F, $\vartheta = 20^\circ$, *Sp* = 0·08, *t* = 10, U = stark, Str.-Sp. = schwach. Pl.-Nr. 376: F, $\vartheta = 20^\circ$, *Sp* = 0·06, *t* = 14, U = schwach,

Str.-Sp. = mittel. Pl.-Nr. 376: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 10$, $U = \text{stark}$, Str.-Sp. = mittel. Pl.-Nr. 385: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.06$, $t = 6$, $U = \text{mittel}$, Str.-Sp. = stark, $n = 43$ (2).

n-Nitropentan $H_{11}C_5.NO_2$ (Tab 187). Herk: Kahlbaum. $V =$ zweimalige Vakuumdestillation; schwach gelbliche Farbe. Pl.-Nr. 338: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.06$, $t = 7$, $U = \text{schwach}$, Str.-Sp. = schwach. Wegen Verfärbung neuerliche Destillation, hierauf Pl.-Nr. 340: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.06$, $t = 6\frac{1}{2}$, ohne daß weitere Verfärbung eintrat; $U = \text{schwach}$, Str.-Sp. = schwach, $n = 28$ (2).

Phenylnitromethan $C_6H_5.CH_2.NO_2$ (Tab 188). Herk: Herstellung nach GATTERMANN (21 A., S. 240). $V =$ zweimalige fraktionierte Destillation im Vakuum, zweimalige gewöhnliche Destillation. Schwach gelbliche Färbung. Pl.-Nr. 388: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.06$, $t = 9$, $U = \text{fehlt}$, Str.-Sp. = stark, $n = 30$ (4).

o-, *m*-, *p*-Nitrotoluol $H_3C.C_6H_4.NO_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ Vakuumdestillation. Alle drei Substanzen sind gelblichgrün und absorbieren den violetten und blavioletten Spektralteil.

Ortho: Tab 189, Pl.-Nr. 354: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.06$, $t = 9$, $U = \text{mittel}$, Str.-Sp. = stark; Pl.-Nr. 355: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.06$, $t = 8$, $U = \text{mittel}$, Str.-Sp. = sehr stark, $n = 31$ (0).

Meta: Tab 190, Pl.-Nr. 357: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.06$, $t = 11$, $U = \text{stark}$, Str.-Sp. = sehr stark, $n = 34$ (1).

Para: Tab 191, Pl.-Nr. 360: ohne F , $\vartheta = 70^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 10$, $U = \text{stark}$, Str.-Sp. = stark, $n = 27$ (1).

o-, *m*-, *p*-Nitrobenzoesäure $HOOC.C_6H_4.NO_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ zwei bis dreimal aus Azeton umkristallisiert und mit Kohle gebleicht. Aufnahmen in Azetonlösung; die in den Tab 192 bis 194 mit A bezeichneten Linien gehören zu Azeton.

Ortho: Tab 192. 2 g in 6 g Azeton. Pl.-Nr. 411, F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 8$, leichte Braunfärbung, $U = \text{mittel}$, Str.-Sp. = mittel, $n = 26$ (0).

Meta: Tab 193. 2 g in 5 g Azeton. Pl.-Nr. 413: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 8$, $U = \text{mittel}$, Str.-Sp. = mittel, $n = 30$ (0).

Para: Tab 194. 1 g in 20 g Azeton. Pl.-Nr. 414: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 20$, $U = \text{mittel}$, Str.-Sp. = schwach, $n = 21$ (0).

m-, p-Benzaldehyd $\text{HOC.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ zweimal aus Alkohol umkristallisiert und mit Kohle gebleicht. Aufnahmen in Alkohollösung; die in den Tab 195 und 196 mit A bezeichneten Linien gehören zu Alkohol.

Meta: Tab 195. 3 g in 5 g Alkohol. Pl.-Nr. 417: $F, \vartheta = 60^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 12$; im blauen Teil unterexponiert, $U =$ mittel, Str.-Sp. = schwach.

Para: Tab 196. $2\frac{1}{2}$ g in 12 g Alkohol. Pl.-Nr. 416: $F, \vartheta = 60^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 12$; im blauen Teil wegen gelber Farbe der Lösung unterexponiert. $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach.

Methylnitrat $\text{H}_3\text{C.O.NO}_2$. Tab 197. Herk: Hergestellt nach [Bl. (3), 13, 1044] durch Eintragen von Methylalkohol in das Nitriergemisch; zweimal mit H_2O gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, zweimal fraktioniert. $Kp (736) = 63.5$ bis 64° . Pl.-Nr. 434: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 12$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach, $n = 22 (1)$.

Athylnitrat $\text{H}_3\text{C}_2.\text{O.NO}_2$. Tab 198. Herk: Kahlbaum. $V =$ einmalige Destillation. Pl.-Nr. 400: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 11$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 27 (1)$.

n-Propylnitrat $\text{H}_7\text{C}_3.\text{O.NO}_2$. Tab 199. Herk: Hergestellt nach WALLACH: (B., 41, 421); mehrmals mit H_2O gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und fraktioniert. $Kp (733) = 109$ bis 110° . Pl.-Nr. 438: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 12$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 24 (1)$.

n-Butylnitrat $\text{H}_9\text{C}_4.\text{O.NO}_2$. Tab 200. Herk: Hergestellt analog dem Propylnitrat; dem Waschwasser wurde CaCl_2 zugesetzt, um die Abscheidung des Butylnitrates zu erleichtern. Trocknung über CaCl_2 und Fraktionierung. $Kp (80) = 69^\circ$. Pl.-Nr. 443: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 14$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 21 (0)$.

Methylnitrit $\text{H}_3\text{C.O.NO}$. Tab 201. Herk: Hergestellt aus Methylalkohol + Isoamylnitrit (BERTONI, G., 12, 438). $Kp = 12^\circ$, gelblich. Unter Druck verflüssigt im zugeschmolzenen Expositionsrohr. Pl.-Nr. 454: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 20$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = mittel, diffus.

Athylnitrit $\text{H}_5\text{C}_2.\text{O.NO}$. Tab 202. Herk: Hergestellt nach GATTERMANN (S. 135); zweimal fraktioniert. $Kp (729) = 16.5$ bis 17° , schwach gelblich. Pl.-Nr. 435: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.09$, $t = 12$,

unterexponiert. Pl.-Nr. 437: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.09$, $t = 20$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach, $n = 20$ (0).

Propylnitrit $H_7C_3.O.NO$. Tab 203. Herk: Hergestellt aus Propylalkohol und $NaNO_2$, analog dem Äthylnitrit. Mit H_2O , Soda-lösung und H_2O mehrmals gewaschen, über Pottasche und $CaCl_2$ getrocknet und zweimal fraktioniert. Kp (733) = 46.5 bis 47.5° , gelblich. Pl.-Nr. 449: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.09$, $t = 19$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = mittel, $n = 15$ (0).

n-Butylnitrit $H_9C_4.O.NO$. Tab 204. Herk: Hergestellt und behandelt wie Propylnitrit, gelbliche Farbe. Kp (732) = 76° . Pl.-Nr. 440: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.09$, $t = 19$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = mittel, $n = 20$ (0).

Isoamylnitrit $H_{11}C_5.O.NO$. Tab 205. Herk: Hergestellt und behandelt wie die anderen Nitrite. Kp (60) = 29 bis 31° . Pl.-Nr. 452: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 20$, $U =$ mittel, Str.-Sp. = schwach und diffus, $n = 24$ (2).

Nitrite (Salze) $MeNO_2$ in wässriger Lösung.

$NaNO_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ zweimal umkristallisiert. Farbe schwach gelb, 40 prozentige (Gewicht) Lösung. Pl.-Nr. 430, ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 8$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach, diffus, $n = 7$.

KNO_2 . Herk: Kahlbaum. $V =$ dreimal aus H_2O umkristallisiert. Farbe schwach gelb. 30 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 427: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.07$, $t = 10$. $U =$ mittel, Str.-Sp. = schwach, $n = 7$.

$Ca(NO_2)_2$. Herk: Schuchardt. $V =$ zweimal umkristallisiert. Farbe schwach gelblich. 30 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 436: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 12$, $U =$ stark, Str.-Sp. = mittel und diffus, $n = 11$ (1).

$Ba(NO_2)_2$. Herk: Schuchardt. $V =$ zweimal umkristallisiert. Farbe schwach gelb. 33 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 433: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.08$, $t = 8$, $U =$ stark, Str.-Sp. = schwach und diffus, $n = 8$.

Salpetersäure: HNO_3 . Tab 207. 65 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 455: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0.97$, $t = 22$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 10$.

Tabelle 184.

Nitroäthan $C_2H_5 \cdot NO_2$. Platte 361, 362.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24440	0	<i>q</i> —2948	23148	3	<i>k</i> —1557[<i>i</i>]	21711	3	<i>k</i> —2994
24403	1 b.	<i>p</i> —2950	22643	3 b.*	<i>e</i> —295	21674	1/2 b.*	<i>g</i> —1365
24212	3 s. b.	<i>k</i> —493	22553	2*	<i>e</i> —385	21609	2	<i>e</i> —1329 [<i>f, i</i>]
24091	1 b.	<i>k</i> —614	22501	1/2	<i>f</i> —494	21572	7*	<i>e</i> —1366 [<i>i</i>]
23834	5	<i>k</i> —871	22449	5 b.*	<i>e</i> —489	21546	5*	<i>e</i> —1392 [<i>f</i>]
23810	1	?	22373	2*	<i>f</i> —622	21495	4 b.*	<i>e</i> —1443
23707	2	<i>k</i> —998	22326	4*	<i>e</i> —612	21384	4*	<i>e</i> —1554
23637	2	<i>i</i> —879	22167	1/2	<i>g</i> —872	21314	1/2	<i>e</i> —1624
23603	3	<i>k</i> —1102	22117	2*	<i>f</i> —878	19985	4*	<i>e</i> —2953
23415	3	<i>i</i> —1101(?)	22065	8*	<i>e</i> —873	19935	1*	<i>e</i> —3003
23375	2	<i>k</i> —1330	21945	3*	<i>e</i> —993	17915	0	<i>c</i> —393
23336	6	<i>k</i> —1369	21837	4*	<i>e</i> —1101	17815	2 b.*	<i>c</i> —493
23308	5	<i>k</i> —1397	21801	1	<i>k</i> —2904	17698	2*	<i>c</i> —610
23254	4 b.	<i>k</i> —1451	21756	7	<i>k</i> —2949	17429	2*	<i>c</i> —879

ν (295) (3 b.), 389 (2), 492 (5 b.), 614 (4), 875 (8), 995 (3), 1101 (4), 1330 (2), 1367 (7), 1394 (5), 1447 (4 b.), 1556 (4), 1624 (1/2), (2904) (1/2), 2950 (7), 2998 (3).

Tabelle 185.

Nitropropan $C_3H_7 \cdot NO_2$. Platte 382, 383.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24231	0 b.	<i>k</i> —474	23148	1	<i>k</i> —1557	21823	2*	<i>e</i> —1115
24099	1 b.	<i>k</i> —606	22780	0	?	21746	7	<i>k</i> —2959
23906	0 b.	<i>i</i> —610	22649	0*	<i>f</i> —346	21717	1*	<i>e</i> —1221 [<i>f</i>]
23836	4	<i>k</i> —869	22592	3*	<i>e</i> —346	21667	2*	<i>e</i> —1271
23813	4	<i>k</i> —892	22517	0	<i>f</i> —478	21596	1/2*	<i>e</i> —1342
23661	2 b.	<i>k</i> —1044[<i>i</i>]	22463	4 b.*	<i>e</i> —475	21561	8*	<i>e</i> —1377
23611	1	<i>i</i> —905	22335	4*	<i>e</i> —603	21499	5*	<i>e</i> —1439
23575	2	<i>k</i> —1130	22135	1*	<i>f</i> —860	21388	4*	<i>e</i> —1550
23471	1	<i>k</i> —1234	22070	5*	<i>e</i> —868	20055	3*	Hg, <i>e</i> —2883
23427	2 b.	<i>k</i> —1278	22042	5*	<i>e</i> —896	19985	5 b.*	<i>e</i> —2953
23365	2	<i>k</i> —1350	21963	2	<i>f</i> —1032(?)	17962	2*	<i>c</i> —346
23322	6	<i>k</i> —1383	21903	4*	<i>e</i> —1035	17834	1/2 b.*	<i>c</i> —474
23265	4 s. b.	<i>k</i> —1440	21823	6	<i>k</i> —2882	17698	2*	<i>c</i> —610

ν 346 (3), 475 (4 b.), 606 (4 b.), 866 (5), 897 (5), 1037 (4), 1122 (2), 1228 (1), 1274 (2), 1346 (1), 1380 (8), 1440 (5 b.), 1553 (4), 2883 (6), 2956 (7 s. b.).

Tabelle 186.

Nitrobutan $C_4H_9 \cdot NO_2$. Platte 375, 376, 385, 386.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24416	0	<i>q</i> —2972 [<i>p, o</i>]	23151	1	<i>k</i> —1554	21740	7 s. b.	<i>k</i> —2965
24224	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —481	22631	1 b.*	<i>e</i> —307	21732	$\frac{1}{2}$ b.*	<i>e</i> —1206
24096	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —609	22456	$\frac{1}{2}$ b.	<i>e</i> —482	21691	1	<i>e</i> —1247
23877	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —828	22334	3 b.*	<i>e</i> —604	21647	3 b.*	<i>e</i> —1291 [<i>i</i>]
23851	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —854	22238	$\frac{1}{2}$?	21604	0	<i>i</i> —2912
23788	3	<i>k</i> —917	22108	3*	<i>e</i> —830	21558	6 b.	<i>e</i> —1380 [<i>i</i>]
23748	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —957	22082	2*	<i>e</i> —856 [<i>f</i>]	21494	5 b.*	<i>e</i> —1444
23686	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —830	22025	5*	<i>e</i> —913	21388	4*	<i>c</i> —1550
23646	3 b.	<i>k</i> —1059	21988	$\frac{1}{2}$ *.	?	20063	4	Hg; <i>e</i> —2875
23582	3 s. b.	<i>k</i> —1123	21978	1	<i>e</i> —960	20022	3 b.*	<i>e</i> —2916
23493	1 b.	<i>k</i> —1212	21882	3 b.*	<i>e</i> —1056	20002	3*	<i>e</i> —2936
23460	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1245 [<i>i</i>]	21833	7	<i>k</i> —2872	19976	3*	<i>e</i> —2962
23418	2	<i>k</i> —1287	21821	3 b.*	<i>e</i> —1117	17695	1*	<i>c</i> —613
23321	5 b.	<i>k</i> —1384	21790	7	<i>k</i> —2915			
23256	5 s. b.	<i>k</i> —1449	21764	7	<i>k</i> —2941			

ν' (307) (1 b.), 481 ($\frac{1}{2}$), 609 (3 b.), 830 (3), 855 (2), 915 (5), 959 (1), 1058 (3 b.), 1120 (3 b.), 1209 (1 b.), 1246 (1), 1289 (2), 1382 (5), 1446 (5 b.), 1552 (4), 2874 (6), 2914 (7 b.), 2938 (7 b.), 2966 (7 s. b.).

Tabelle 187.

Nitropentan $C_5H_{11} \cdot NO_2$. Platte 338 und 340.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23549	$\frac{1}{4}$?	22030	5*	<i>e</i> —908	21559	5*	<i>e</i> —1379
23320	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1385	21987	1*	<i>e</i> —951	21490	4 b.*	<i>e</i> —1448
23243	0 b.	<i>k</i> —1462	21957	1*	<i>e</i> —981	21387	3*	<i>e</i> —1551
22683	2 b.*	<i>e</i> —255	21835	2	<i>k</i> —2870	20062	3*	Hg; <i>e</i> —2876
22589	1 s. b.*	<i>e</i> —349	21810	3*	<i>e</i> —1128	20001	$\frac{1}{2}$ *.	<i>e</i> —2937
22520	2 b.*	<i>e</i> —418	21741	4	<i>k</i> —2964	19972	3*	<i>e</i> —2966
22337	1 b.*	<i>e</i> —601	21727	1*	<i>e</i> —1211	17885	2*	<i>c</i> —423
22225	1*	<i>f</i> —770	21686	0	?	17702	1*	<i>c</i> —606
22168	3*	<i>e</i> —770	21656	$\frac{1}{2}$ *.	<i>f</i> —1339	17540	2*	<i>c</i> —768
22095	2*	<i>f</i> —900 [<i>g</i>]	21593	2*	<i>e</i> —1345			

ν' (255) (2 b.), (349) (1 s. b.), 421 (2 b.), 603 (2 b.), 769 (3), 904 (5), (951) (1), (981) (1), (1128) (3), (1211) (1), 1342 (2), (1379) (5), 1455 (4 b.), (1551) (3), 2873 (3), (2937) ($\frac{1}{2}$), 2965 (4).

o-Nitrotoluol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Platte 354, 355.

Tabelle 190.

m-Nitrotoluol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Platte 357.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22768	2 b.	<i>e</i> —170	21903	0	<i>f</i> —1092	19895	4	Hg; <i>e</i> —3043
22718	2	<i>e</i> —220	21847	5	<i>e</i> —1091	19865	2	<i>e</i> —3073
22585	2	<i>e</i> —353	21782	3	<i>e</i> —1156 [<i>f</i>]	18134	4	<i>c</i> —174
22544	0 ?	<i>e</i> —394	21728	6	<i>e</i> —1210	18078	4	<i>c</i> —230
22437	3	<i>e</i> —501	21696	2	<i>g</i> —1343	17952	3	<i>c</i> —356
22271	3	<i>e</i> —667	21651	5	<i>f</i> —1344	17909	1/2	<i>c</i> —399
22242	1/4	<i>g</i> —797	21595	20	<i>e</i> —1343	17797	4	<i>c</i> —511
22201	1/2	<i>f</i> —794	21479	2	<i>e</i> —1459	17700	0	?
22139	6	<i>e</i> —799	21415	5	<i>e</i> —1523 [<i>f</i>]	17628	1	<i>c</i> —680
22043	0	<i>g</i> —996	21359	8	<i>e</i> —1579	17504	5	<i>c</i> —804
21996	1/2	<i>f</i> —999	21320	0	<i>e</i> —1618			
21940	6	<i>e</i> —998	20013	2	<i>e</i> —2925			
ν	172 (4), 225 (4), 354 (3), 396 (1/2), 506 (4), 673 (3), 798 (6), 998 (6), 1091 (5), (1156) (3), (1210) (6), 1343 (20), (1459) (2), (1523) (4), 1579 (8), (1618) (0), (2925) (2), (3043) (2), 3073 (2).							

Tabelle 191.

p-Nitrotoluol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Platte 360.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22475	1/2	?	21700	1/2	<i>g</i> —1339	19890	5	Hg; <i>e</i> —3048
22351	1/2	<i>e</i> —587 [<i>f</i>]	21654	3	<i>f</i> —1341	19858	1/2	<i>e</i> —3080
22309	2	<i>e</i> —639	21598	20	<i>e</i> —1340	18082	1/2	<i>c</i> —226
22151	1/2 b.	<i>e</i> —787 [<i>f</i>]	21522	1/2	<i>e</i> —1416	17946	1	<i>c</i> —362
22083	4	<i>e</i> —855	21445	2	<i>e</i> —1493	17771	1	<i>c</i> —537
21887	1/2	<i>f</i> —1108	21419	1/2 b.	<i>e</i> —1519	17714	0	<i>c</i> —594
21831	6	<i>e</i> —1108	21401	1/2	<i>f</i> —1594	17671	3	<i>c</i> —637
21766	1/2	<i>e</i> —1172	21343	6	<i>e</i> —1595	17524	1/2	<i>c</i> —784
21730	3	<i>e</i> —1208	20007	1	<i>e</i> —2931	17444	3	<i>c</i> —864
ν	(226) (1/2), (362) (3), (537) (1), 590 (1/2), 638 (3), 785 (1/2), 860 (4), 1108 (4), (1172) (1/2), (1208) (3), 1340 (20), (1416) (1/2), (1493) (2), (1519) (1/2 b.), 1595 (6), (2931) (1), (3048) (2), (3080) (1/2).							

o-Nitrobenzoesäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in Azeton. Platte 411.

[illegible]

m-Nitrobenzoesäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in Azeton. Platte 413.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
22742	2	<i>e</i> —196	22086	0	<i>e</i> —852	21593	12	<i>e</i> —1345
22588	0	<i>e</i> —350	21999	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —939	21510	3	<i>e</i> —1428 <i>A</i>
22540	0 b.	<i>e</i> —398 <i>A</i>	21957	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —981	21408	3	<i>e</i> —1530
22402	2	<i>e</i> —536 <i>A</i>	21937	4	<i>e</i> —1001	21360	4	<i>e</i> —1578
22336	0	<i>e</i> —602	21911	0	<i>e</i> —1027	21326	1	<i>e</i> —1612
22299	2	<i>e</i> —639	21878	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1060 <i>A</i>	21227	3 s. b.	<i>e</i> —1711 <i>A</i>
22246	1	<i>e</i> —692	21853	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —1142	20015	3	<i>e</i> —2923 <i>A</i>
22228	1	<i>e</i> —710	21797	2	<i>e</i> —1141	19967	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —2971 <i>A</i>
22147	4 b.	<i>e</i> —791 <i>A</i>	21719	$\frac{1}{2}$ b.	<i>e</i> —1219 <i>A</i>	19930	1	<i>e</i> —3008 <i>A</i>
22109	0	<i>e</i> —829	21652	1	<i>f</i> —1343	19891	3	<i>e</i> —3047 [Hg]

ν'	(196) (2), (350) (0), (602) (0), (639) (2), (692) (1), (710) (1), (829) (0), (852) (0), (939) ($\frac{1}{2}$), (981) ($\frac{1}{2}$), (1001) (4), (1027) (0), (1141) (2), 1344 (10), (1530) (4), (1578) (4), (1612) (1), (3047) (3).
--------	--

p-Nitrobenzoesäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in Azeton. Platte 414.

[illegible]

m-Nitrobenzaldehyd $\text{H} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in Alkohol. Platte 417.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
22206	0	$e-732$	21839	$\frac{1}{2}$ b.	$e-1099 A$	21404	3	$e-1534$
22122	1 b.	$e-816$	21748	3	$e-1190$	21362	3	$e-1576$
22057	$\frac{1}{2}$	$e-881 A$	21705	$\frac{1}{4}$	$e-1233$	21332	$\frac{1}{2}$	$e-1606$
21994	$\frac{1}{2}$	$f-1001$	21638	0	$f-1357$	21278	0	$e-1660$
21938	3	$e-1000$	21593	8	$e-1345$	21240	3	$e-1698$
21894	$\frac{1}{2}$	$e-1044 A$	21555	0	$e-1383$	19889	4	Hg, $e-3049$

ν' (732) (0), (816) (1), 1000 (3), (1190) (3), (1233) ($\frac{1}{4}$), 1350 (8), (1383) (0),
(1534) (3), (1576) (3), (1606) ($\frac{1}{2}$), (1660) (0), (1698) (3), (3049) (4).

p-Nitrobenzaldehyd $\text{H} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in Alkohol. Platte 416.

[illegible]

[illegible][illegible][illegible]

Tabelle 200.

n-Butylnitrat C₄H₉.O.NO₂. Platte 443.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22664	2	<i>e</i> —274	22240	2	<i>e</i> —698	21720	1	<i>f</i> —1275
22618	3 b.	<i>e</i> —320	22106	6	<i>e</i> —832	21664	10	<i>e</i> —1274
22566	1/2	<i>e</i> —372	22066	4	<i>e</i> —872	21562	2	<i>e</i> —1376
22504	1	<i>e</i> —434	22036	2	<i>e</i> —902	21491	8 b.	<i>e</i> —1447
22439	1	<i>e</i> —499	21977	1	<i>e</i> —961	21314	5	<i>e</i> —1624
22369	5	<i>e</i> —569	21880	3	<i>e</i> —1058	20017	5 b.	<i>e</i> —2921
22333	3	<i>e</i> —605	21817	2	<i>e</i> —1121	19985	3	<i>e</i> —2953

ν (274) (2), (320) (3 b.), (372) (1/2), (434) (1), (499) (1), (569) (5), (603) (3), (698) (2), (832) (6), (872) (4), (902) (2), (961) (1), (1058) (3), (1121) (2), 1274 (10), (1376) (2), (1447) (8 b.), (1624) (5), (2921) (5 b.), (2953) (3).

Tabelle 201.

Methylnitrit CH₃.O.NO. Platte 454.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22573	2 b.	<i>e</i> —365	21507	2 s. b.	<i>e</i> —1431	17720	5 b.	<i>c</i> —588
22366	4 b.	<i>e</i> —572	21335	3	<i>e</i> —1603	17699	3 b.	<i>c</i> —609
22318	2 b.	<i>e</i> —670	21290	3	<i>e</i> —1648	17475	3	<i>c</i> —833
22105	3	<i>e</i> —833	19994	4	<i>e</i> —2944			
21961	0	<i>e</i> —977	17945	4	<i>c</i> —363			

ν 364 (2 b.), 580 (4 b.), 610 (2 b.), 833 (3), (977) (0), (1431) (2 s. b.), (1603) (3), (1648) (3), (2944) (4).

Tabelle 202.

Äthylnitrit C₂H₅.O.NO. Platte 435, 437.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22568	1	<i>e</i> —370	21904	1/2	<i>e</i> —1034	18120	1	<i>c</i> —188 (?)
22525	1/2	<i>e</i> —413	21838	2	<i>e</i> —1100	17933	2	<i>c</i> —375
22411	0	<i>e</i> —527 [<i>f</i>]	21700	1	<i>e</i> —1238	17890	1	<i>c</i> —418
22351	3	<i>e</i> —587	21489	4 b.	<i>e</i> —1449	17785	1	<i>c</i> —523
22150	2 b.	<i>e</i> —788	21297	5	<i>e</i> —1641	17709	5	<i>c</i> —599
22017	2	<i>e</i> —921	19990	2 b.	<i>e</i> —2948	17514	1	<i>c</i> —794
21943	1/2	<i>e</i> —995	19959	1	<i>e</i> —2979			

ν (188) (1 ?), 373 (2), 415 (1), 525 (1), 593 (5), 791 (2 b.), (921) (2), (995) (1/2), (1034) (1/2), (1100) (2), (1238) (1), (1449) (4 b.), (1641) (5), (2948) (2 b.), (2979) (1).

Tabelle 203.
Propylnitrit $C_3H_7 \cdot O \cdot NO$. Platte 449.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22644	0	<i>e</i> —294	22108	3	<i>e</i> —830 [<i>f</i>]	21493	6	<i>e</i> —1445
22604	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —334	22052	2 b.	<i>e</i> —886	21298	6	<i>e</i> —1640
22483	2	<i>e</i> —455	21890	1	<i>e</i> —1048	19991	5 b.	<i>e</i> —2947
22344	4	<i>e</i> —594	21819	1	<i>e</i> —1119	19952	1	<i>e</i> —2986
22161	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —834	21663	2	<i>e</i> —1275	17715	1	<i>c</i> —593

ν' (294) (0), (334) ($\frac{1}{2}$), (455) (2), 594 (4), 832 (3), (886) (2 b.), (1048) (1), (1119) (1), (1275) (2), (1445) (6), (1640) (6), (2947) (5 b.), (2986) (1).

Tabelle 204.
n-Butylnitrit $C_4H_9O \cdot NO$. Platte 440.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22663	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —275	22105	3	<i>e</i> —833	21350	1	<i>f</i> —1645
22615	1	<i>e</i> —323	22057	1	<i>e</i> —881	21301	5	<i>e</i> —1637
22438	1	<i>e</i> —500	21922	2	<i>e</i> —1016	20023	5	<i>e</i> —2915
22341	3 b.	<i>e</i> —597	21815	2	<i>e</i> —1123	20001	3 s. b.	<i>e</i> —2937
22261	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —677	21713	1 b.	<i>e</i> —1225 [<i>f</i>]	17796	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —512
22242	1	<i>e</i> —696	21646	4	<i>e</i> —1292	17694	2	<i>c</i> —614
22142	2	<i>e</i> —796	21500	6 b.	<i>e</i> —1438			

ν' (275) ($\frac{1}{2}$), (323) (1), 506 (1), 605 (3 b.), (677) ($\frac{1}{2}$), (696) (1), (796) (2), (833) (3), (881) (1), (1123) (2), (1225) (1 b.), (1292) (4), (1438) (6 b.), 1640 (5), (2915) (5), (2937) (3 s. b.).

Tabelle 205.
Isoamylnitrit $(H_3C)_2CH \cdot (CH_2)_2O \cdot NO$. Platte 452.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22612	0	<i>e</i> —326	21990	1	<i>e</i> —948	21421	0	?
22521	1	<i>e</i> —417	21923	1	<i>e</i> —1015	21345	1	<i>f</i> —1650
22425	1	<i>e</i> —513	21888	1	<i>e</i> —1050	21296	5	<i>e</i> —1642
22342	4 b.	<i>e</i> —596	21815	2 b.	<i>e</i> —1123	20059	4	Hg, <i>e</i> —2879
22251	1	<i>e</i> —687	21774	2 b.	<i>e</i> —1164	20005	1	<i>e</i> —2933
22177	4 b.	<i>e</i> —761	21654	$\frac{1}{2}$ b.	<i>e</i> —1284	19973	3	<i>e</i> —2965
22150	4 b.	<i>e</i> —788	21589	1 b.	<i>e</i> —1349	17776	0	?
22025	1 b.	<i>e</i> —913	21486	6 b.	<i>e</i> —1452	17698	1	<i>c</i> —610

ν' (326) (0), (417) (1), (513) (1), 603 (4 b.), (687) (1), (761) (4 b.), (788) (4 b.), (913) (1 b.), (948) (1), (1015) (1), (1050) (1), (1123) (2 b.), (1164) (2 b.), (1284) ($\frac{1}{2}$ b.), (1349) (1 b.), (1452) (6 b.), 1646 (5), (2879) (4), (2933) (1), (2965) (3).

Tabelle 206.

Wässrige Lösung anorganischer Nitrite Me. NO₂.
Platte 430, 427, 436, 433.

Na		K		Ca		Ba		Mittel		
ν_1	<i>I</i>	ν_1	<i>I</i>	ν_1	<i>I</i>	ν_1	<i>I</i>	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
—		—		23564	1 b.	—		23564	1 b.	?
—		—		23516	$\frac{1}{4}$	23516	0?	23516	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —582?
—		—		23371	1 s. b.	23368	$\frac{1}{2}$	23370	1 s. b.	<i>k</i> —1335
—		—		—		22400	0?	22400	0?	<i>f</i> —595
22342	1 b.	22350	2	22342	3 s. b.	22349	2 b.	22346	3 s. b.	<i>e</i> —592
—		—		22328	$\frac{1}{4}$	—		22328	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —667
22280	0?	22273	1 b.	22278	2 b.	22289	$\frac{1}{2}$	22280	2 b.	<i>e</i> —658
22228	$\frac{1}{2}$	22223	$\frac{1}{2}$	22224	2	22228	1	22226	2	<i>e</i> —712
22122	2	22124	2 b.	22113	2 b.	22127	$\frac{1}{2}$	22122	3 b.	<i>e</i> —816
21730	0?	21718	$\frac{1}{4}$ b.	21707	1	—		21718	1	<i>e</i> —1220
21617	4 s. b.	21614	4 s. b.	21611	5 b.	21613	3 b.	21614	5 b.	<i>e</i> —1324
21289	Bde.	21285	Bde.	21301	Bde.	—		21292	Bde.	<i>k</i> —3413

Tabelle 207.

Salpetersäure HNO₃. Platte 455.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22306	3	<i>e</i> —632	21636	6 b.	<i>e</i> —1302	17862	1	<i>e</i> —446
22252	4	<i>e</i> —686	21494	$\frac{1}{2}$ s. b.	<i>e</i> —1444	17671	2	<i>e</i> —637
21989	4 b.	<i>e</i> —949	21313	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1625			
21900	8	<i>e</i> —1038	21270	1	<i>e</i> —1668			

ν (446) (1), 635 (3), (686) (4), (949) (4 b.), (1038) (8), (1302) (6 b.), (1444) ($\frac{1}{2}$ s. b.), (1625) ($\frac{1}{2}$), (1668) (1).

Tabelle 203.

Propylnitrit $C_3H_7 \cdot O \cdot NO$. Platte 449.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22644	0	<i>e</i> —294	22108	3	<i>e</i> —830 [<i>f</i>]	21493	6	<i>e</i> —1445
22604	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —334	22052	2 b.	<i>e</i> —886	21298	6	<i>e</i> —1640
22483	2	<i>e</i> —455	21890	1	<i>e</i> —1048	19991	5 b.	<i>e</i> —2947
22344	4	<i>e</i> —594	21819	1	<i>e</i> —1119	19952	1	<i>e</i> —2986
22161	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —834	21663	2	<i>e</i> —1275	17715	1	<i>c</i> —593

ν' (294) (0), (334) ($\frac{1}{2}$), (455) (2), 594 (4), 832 (3), (886) (2 b.), (1048) (1), (1119) (1), (1275) (2), (1445) (6), (1640) (6), (2947) (5 b.), (2986) (1).

Tabelle 204.

n-Butylnitrit $C_4H_9O \cdot NO$. Platte 440.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22663	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —275	22105	3	<i>e</i> —833	21350	1	<i>f</i> —1645
22615	1	<i>e</i> —323	22057	1	<i>e</i> —881	21301	5	<i>e</i> —1637
22438	1	<i>e</i> —500	21922	2	<i>e</i> —1016	20023	5	<i>e</i> —2915
22341	3 b.	<i>e</i> —597	21815	2	<i>e</i> —1123	20001	3 s. b.	<i>e</i> —2937
22261	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —677	21713	1 b.	<i>e</i> —1225 [<i>f</i>]	17796	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —512
22242	1	<i>e</i> —696	21646	4	<i>e</i> —1292	17694	2	<i>c</i> —614
22142	2	<i>e</i> —796	21500	6 b.	<i>e</i> —1438			

ν' (275) ($\frac{1}{2}$), (323) (1), 506 (1), 605 (3 b.), (677) ($\frac{1}{2}$), (696) (1), (796) (2), (833) (3), (881) (1), (1123) (2), (1225) (1 b.), (1292) (4), (1438) (6 b.), 1640 (5), (2915) (5), (2937) (3 s. b.).

Tabelle 205.

Isoamylnitrit $(H_3C)_2CH \cdot (CH_2)_2O \cdot NO$. Platte 452.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22612	0	<i>e</i> —326	21990	1	<i>e</i> —948	21421	0	?
22521	1	<i>e</i> —417	21923	1	<i>e</i> —1015	21345	1	<i>f</i> —1650
22425	1	<i>e</i> —513	21888	1	<i>e</i> —1050	21296	5	<i>e</i> —1642
22342	4 b.	<i>e</i> —596	21815	2 b.	<i>e</i> —1123	20059	4	Hg, <i>e</i> —2879
22251	1	<i>e</i> —687	21774	2 b.	<i>e</i> —1164	20005	1	<i>e</i> —2933
22177	4 b.	<i>e</i> —761	21654	$\frac{1}{2}$ b.	<i>e</i> —1284	19973	3	<i>e</i> —2965
22150	4 b.	<i>e</i> —788	21589	1 b.	<i>e</i> —1349	17776	0	?
22025	1 b.	<i>e</i> —913	21486	6 b.	<i>e</i> —1452	17698	1	<i>c</i> —610

ν' (326) (0), (417) (1), (513) (1), 603 (4 b.), (687) (1), (761) (4 b.), (788) (4 b.), (913) (1 b.), (948) (1), (1015) (1), (1050) (1), (1123) (2 b.), (1164) (2 b.), (1284) ($\frac{1}{2}$ b.), (1349) (1 b.), (1452) (6 b.), 1646 (5), (2879) (4), (2933) (1), (2965) (3).

THE

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie
der Wissenschaften in Wien:

15., 22., 29. Oktober, 5., 11., 19., 26. November, 3., 10., 17. Dezember 1931.

Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen

Theoretische Grundlagen und praktische Ausführungen

Von Privatdozent Dr. **FRITZ FEIGL**, Wien

X und 387 Seiten mit 2 Tafeln. Preis M. 24.60, Lw. M. 28.—

Inhalt:

Theoretischer Teil. 1. Allgemeine Bemerkungen über die analytische Auswertbarkeit chemischer Reaktionen. 2. Die Charakterisierung chemischer Nachweise. 3. Komplexchemische Verbindungstypen. 4. Maskierung von Reaktionen und deren analytische Auswertung. 5. Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Verbindungen und deren analytische Auswertung. 6. Induzierte Reaktionen. 7. Spezifische Wirksamkeit organischer Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppen. 8. Löslichkeitsbeeinflussung durch Gruppenwirkung. 9. Kapillarercheinungen bei Tüpfelreaktionen. — **Spezieller Teil.** 1. Allgemeine Bemerkungen zur Tüpfelanalyse. 2. Die zur Durchführung erforderlichen Behelfe. 3. Nachweis von Metallen. 4. Nachweis von Säuren. 5. Systematische Aufsuchung der Bestandteile von Gemischen durch Tüpfelreaktionen. 6. Anwendung von Tüpfelreaktionen für Reinheitsprüfung und technische Proben. 7. Tabellarische Übersicht über die zu erreichenden Erfassungsgrenzen. 8. Namen- und Sachregister.

Der Verfasser geht seit langem auf dem Gebiete der analytischen Chemie eigene und neue Wege, die besonders gekennzeichnet sind durch die Anwendung spezifischer Reaktionen für die einzelnen Komponenten eines Stoffgemisches und der Einbeziehung von Komplex- und organischen Reaktionen zur Auffindung einzelner Stoffe. Dadurch gelangte er in vielen Fällen zu einer **Vereinfachung und Verfeinerung der Empfindlichkeit qualitativer Nachweise**. Im vorliegenden Buche behandelt er zunächst allgemeine Gesichtspunkte, die bei analytischen Forschungsarbeiten sowie bei der Durchführung qualitativer Analysen zu beachten sind, hierauf gibt er eine eingehende Beschreibung sämtlicher Tüpfelreaktionen unter Angabe sämtlicher Reagenzien, der Erfassungsgrenze, der Grenzkonzentration und der Durchführung, so daß einer unmittelbaren Übertragung seiner Angaben in die Praxis nichts im Wege steht. Technische Anwendungen finden in einem besonderen Abschnitt Platz.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Soeben erschien:

RICHTER-ANSCHÜTZ:
Chemie der
Kohlenstoffverbindungen
oder
Organische Chemie

12. Ausgabe

Herausgegeben von Geh. Rat Prof. Dr. RICHARD ANSCHÜTZ, Bonn

Band III: Heterocyclische Verbindungen

Bearbeitet von Dr. Fritz Reindel, Prof. a. d. Techn. Hochschule München
Leipzig 1931. X, 413 S. mit 2 Abb. im Text. Preis M. 26.—, Lw. M. 28.—

Aus dem Inhalt:

Dreigliedrige heterocyclische Verbindungen. — Viergliedrige heterocyclische Verbindungen. — Fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen. 1. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe. 2. Diheteroatomige fünfgliedrige Ringe. 3. Triheteroatomige fünfgliedrige Ringe. 4. Tetraheteroatomige fünfgliedrige Ringe. — Sechsgliedrige heterocyclische Verbindungen. 1. Monoheteroatomige sechsgliedrige Ringe (Anhang: Mehrere unmittelbar kondensierte heterocyclische Ringe). 2. Diheteroatomige sechsgliedrige Ringe. 3. Triheteroatomige sechsgliedrige Ringe. 4. Tetraheteroatomige sechsgliedrige Ringe. — Sieben-, acht- und mehrgliedrige heterocyclische Verbindungen. — Pflanzenalkaloide.

Die heterocyclischen Verbindungen sind in dem seit Erscheinen der letzten Auflage verflossenen Zeitabschnitt eifrig bearbeitet worden. Die Unzahl von Experimentaluntersuchungen auf diesem Gebiet ist in der vorliegenden neuen Bearbeitung bis in die neueste Zeit berücksichtigt worden. Auch die Patentliteratur ist bei den wichtigsten Verbindungen erwähnt. So ist kaum eine Seite der alten Auflage unverändert geblieben. Besonders hervorgehoben seien aber vor allem die zum Teil vollkommen neuen Kapitel über mehrkernige Pyrrolderivate (Porphyrine, Hämin, Chlorophyll), Benzopyrone und Benzopyryliumverbindungen mit den anschließenden Blütenfarbstoffen, Pyridin- und Chinolinabkömmlinge und nicht zuletzt die Alkaloide, deren Ausbau die letzten 10 Jahre besonders fortgeschritten ist.

Früher erschien:

Band I: Aliphatische Verbindungen

Bearbeitet von Professor Dr. Fritz Reindel, München

XVI, 882 S. mit 18 Abb. im Text. Preis M. 57.—, Lw. M. 59.—

Aus Besprechungen:

Das Buch bildet also für den künftigen Organiker eine *ausgezeichnete Hilfe*. Es wird aber mit besonderem Vorteil auch von solchen Chemikern benutzt werden, die Stoffe der organischen Chemie nur gelegentlich zu ihren Arbeiten verwenden und ein *handliches Nachschlagewerk* für Fragen der organischen Chemie benötigen. *Z. f. physikal. Chemie*

Es darf als festgestellt gelten, daß alle neuen Forschungsergebnisse im allgemeinen richtig berücksichtigt wurden und in angemessener Weise im Text eingearbeitet sind. Das Werk wird daher nach langer Zeit wieder den ihm gehörenden Platz in den Büchereien einnehmen können. *Chemiker-Zeitung*

Both the editors and the publishers are to be commended for the high quality of the present volume. It deserves to win a host of new friends for an old favorite.

Journ. Am. chem. Soc.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

12
27
33
—
74